

CBPF-NF-035/85

ESTUDIOS POR MÉTODOS FÍSICOS DE CERÁMICAS ARQUEOLÓGICAS  
DE LA CUENCA DEL RIO AMAZONAS

por

J. Danon y C.R. Enríquez<sup>1\*</sup>

Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas - CBPF/CNPq  
Rua Dr. Xavier Sigaud, 150  
22290 - Rio de Janeiro, RJ - Brasil

<sup>1</sup>Universidade Federal do Rio de Janeiro

\*Este trabajo corresponde a resúmenes de las Tesis de Master (1a. parte) y Doctoral (2a. parte).

## R E S U M E N

El presente trabajo tiene por objeto fundamental y desde el punto de vista de la Arqueología, aplicando técnicas físicas ya perfectamente establecidas, de búsqueda de nuevas tendencias vinculadas al difícil problema histórico de aproximación de edades de restos de pueblos antiguos.

En la primera parte se expone una correlación entre edades arqueológicas de cerámicas indígenas americanas y sus respectivos espectros obtenidos mediante la técnica del Análisis Termo-Diferencial. Basado en estos resultados, en la segunda parte, se especula sobre una posible explicación de dicha correlación, sustentada con la aplicación de la técnica del Efecto Mössbauer, aplicada a las nuevas teorías del super-paramagnetismo del hierro, existente en forma de oxi-hidróxidos y como impurezas en los restos cerámicos antiguos.

Palavras-chave:

Arqueologia - Fechamientos - Arcillas y cerámicas -  
Análisis termo-diferencial - Efecto Mössbauer -  
Super para-magnetismo.

Nuestro trabajo está orientado hacia el estudio de las propiedades físicas de las estructuras cristalinas que sufren transformaciones con el transcurso del tiempo. Pero este propósito coincide, teniendo presente los resultados de otros trabajos de diferentes investigadores y en diferentes países, con las transformaciones que experimentan, en sus propiedades físicas, los restos cerámicos, abandonados por pueblos primitivos, con el correr de los tiempos.

En consecuencia, es necesario en primer lugar caracterizar el origen arqueológico de los restos cerámicos estudiados. Tentaremos resumir las características de aquellos pueblos que nos han dejado sus huellas bien definidas, principalmente en su arte cerámico, que fueron utilizados en nuestro trabajo.

Estos restos pertenecen a sucesivos habitantes que poblaron las islas de la Cuenca del Rio Amazonas, principalmente las islas de Marajo (la más grande e importante), Mexiana y Caviana.

En ellas y según E. Galvão (1) se distinguen varias fases arqueológicas cuyos orígenes están vinculados con grupos provenientes de culturas bien desarrolladas de la parte occidental de América del Sur, en la región andina, que descendiendo por el Amazonas (que nace en los Andes Peruanos), se establecieron en aquella región.

En la parte centro-norte y sudoeste de Marajó fueron identificadas cinco fases arqueológicas correspondientes a cinco niveles de ocupación y alturas diferentes, a saber: 1º) Fase Ananatuba - 2º) Fase Mangueiras - 3º) Fase Formiga - 4º) Fase Marajoara -

5º) Fase Aruã. Todas ellas enumeradas por su aparición cronológica. De ellas, la Fase Marajoara es la más evolucionada, equiparandose las demás al nivel cultural de las actuales tribus indígenas amazónicas. Esta clasificación y sus individualizaciones han sido extraídos del trabajo desarrollado por los investigadores norteamericanos B. Meggers y C. Evans (2) que fueron los primeros en profundizar en el conocimiento de estos pueblos primitivos, e inclusive, esto es preciso subrayar, consiguieron determinar, con la precisión del método, fechas de antigüedad de los restos, obtenidas mediante las mediciones con  $C^{14}$ , datos fundamentales utilizados en parte, como punto de partida de nuestras investigaciones. De los restos hallados por ellos, denominada Colección Evans, provienen las principales piezas que el Museo Nacional de Rio de Janeiro posee, con su posición estatigráfica bien definida, es decir, con su situación conocida a respecto de la profundidad del suelo sedimentario de la región donde fueron hallados los restos. También de estos investigadores provienen la casi totalidad del acervo que posee el Museo Emilio Goeldi, de Belem do Pará, compuesto de 25 piezas enteras o reconstituibles y de una colección seriada de "muestras estatigráficas".

Fase Ananatuba: Probablemente habitada primitivamente por grupos que desconocían la agricultura y la cerámica, la Isla de Marajó fue invadida por tribus que se establecieron en la costa norte, penetrando para el Sudoeste, hasta el río Camará. Mesmo en los lugares más antiguos, la cerámica ya se encontraba plenamente desarrollada, indicando que se trataba de una cultura venida de fuera de la isla. La cerámica, en general, es reconocida por sus incisiones características. Mediciones efectuadas con Carbono 14 revelaron una antigüedad de  $980 \pm 200$  años A.C. Es, hasta el momento, la más antigua cultura que poseía cerámicas de la Cuenca del Río Amazonas.

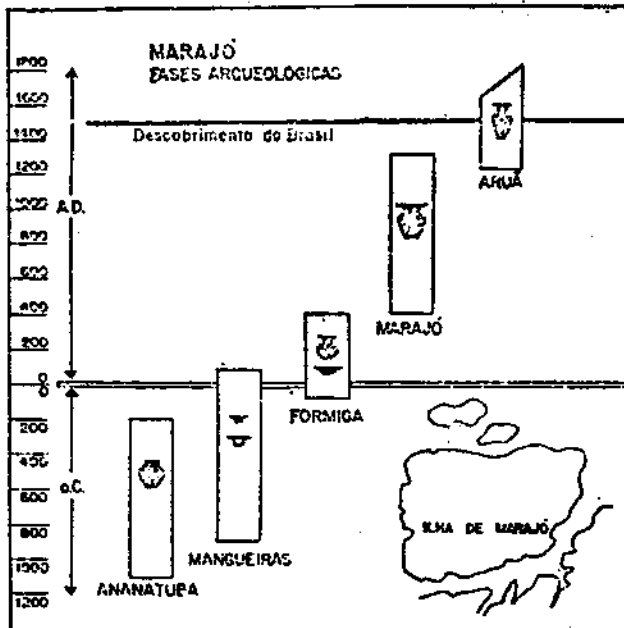
Fase Mangueiras: Localizada también en la costa norte, pero más para el oeste de la isla de Marajó. De ahí se expandió para la isla Caviana, al norte, y para el área ocupada por la fase Ananatuba. La cerámica, de buena calidad, revela en algunos motivos ornamentales, la influencia de la fase anterior. La duración de esta fase extiendese de 1000 A.C. a 100 A.D. aproximadamente.

Fase Formiga: Ocupó el territorio entre la actual ciudad de Chaves, en la costa norte de Marajó, extendiéndose hasta el lago Arari e las cabeceras de los ríos Goiapi e Camará. Las aldeas estaban localizadas en zonas descampadas y algunas veces en tesos (aterramientos artificiales) de pequeña elevación. Las cerámicas son de calidad inferior a las fases anteriores, difiriendo para cada lugar en algunas formas y el tipo preferencial de decoración. Esta fase fue contemporánea a la parte final de la fase Mangueiras, sobreviviendo en la isla de Marajó hasta alrededor de 400 años A.D.

Fase Marajoara: Su ubicación geográfica puede situarse en un centro en la margen occidental del lago Arari, de ahí se expande en un ancho círculo. Los vasos, de pintura policrómica o ricamente adornados externamente con dibujos incisos e excisos, estatuetas y otras obras artísticas de cerámicas, son características de esta fase. El refinamiento de la técnica de horneado indica la existencia de artífices especializados. Al llegar a Marajó este grupo estaba en el punto más alto de su desarrollo cultural. A partir de ahí, su historia, según Meggers y Evans, es de declinio, hasta la absorción o extinción por los nuevos invasores de la isla, los Aruã. Fechamiento por Carbono 14 y otras evidencias, atribuyen a esta fase una duración de 400 A.D. hasta 1350 A.D. Estudios comparativos indican la región entre Colombia y el Ecuador como el probable centro de difusión de la cultura de esta fase.



-13-

Gráfico 2.

## II - Estudios previos de cerámicas arqueológicas estudiadas con Análisis Termo-Diferencial.

En varios estudios realizados con espectroscopia Mössbauer (MS) de cerámicas arqueológicas por diversos grupos de investigadores dedicados a esta dirección de la arqueometría, fué sugerido que las alteraciones en muestras de diferentes edades, sufridos por los óxidos de Fe, podrían estar vinculados con procesos de hidratación de dichas cerámicas (Kostikas et al. 1976 (3), Danon et al. 1976 (4)). Similarmente, ha sido sugerido que el envejecimiento de sedimentos cocidos o calcinados (por ejemplo: paredes de hornos primitivos y sitios habituales de hogueras), que afectan las mediciones arqueomagnéticas, son consecuencia de procesos fisico-químicos, llevando a la detección de minerales de Fe hidratados, en dichos sedimentos (Barbetti et al. 1977 (5), Sigalas et al. 1978 (6). Por su vez Kingery-1974 (7) ha

demonstrado que el Análisis Termo-Diferencial (DTA) puede ser un útil instrumento para el estudio de procesos de hidratación en algunas cerámicas arqueológicas. Pero quien ha estudiado estos procesos más profundamente, ha sido Mme. L. Courtois (8) en su tesis doctoral y en varios trabajos posteriores (9). Otra investigación importante y que tuvo influencia decisiva en el desarrollo de nuestro trabajo ha sido las experiencias de Grim y Bradley (1948)<sup>1</sup>(10) efectuadas con el auxilio del DTA, pero aplicadas a arcillas naturales y recocidas.

Aquí es necesaria una pequeña digresión sobre el valor de este trabajo y su influencia que tuvo en la prosecución de nuestras investigaciones posteriores. Ellos trabajaron con arcillas naturales y bien cristalizadas, nunca cerámicas (que poseen si, como materia prima, arcillas naturales que son mezclas de varias elementales y que despues de trabajadas, son recocidas durante muchas horas a temperaturas elevadas). Pero por estudios ya bien aceptados, se sabe que toda arcilla, tanto las que se encuentran en la naturaleza como aquellas bien definidas, es decir bien cristalizadas, sufren transformaciones fundamentales, es decir mudan totalmente su condición de arcilla, desde el punto de vista de su estructura cristalina, cuando se cuecen encima de los 850°C, aproximadamente, transformandose en nuevas estructuras, más rígidas, conocidas con el nombre de mullitas y cristobalitas. Pero también se acepta, como consecuencia de análisis espectrográficos, que la temperatura de los hornos primitivos nunca sobrepasaba esa temperatura. Por lo tanto, en diversos trabajos anteriores al nuestro (del grupo griego, de Mme. Courtois, de Mme. H. Valladas (11)) ha sido posible reconocer, mediante análisis de rayos X, la presencia de diferentes arcillas elementales bien diferenciadas, en cerámicas arqueológicas. Teniendo presente esta

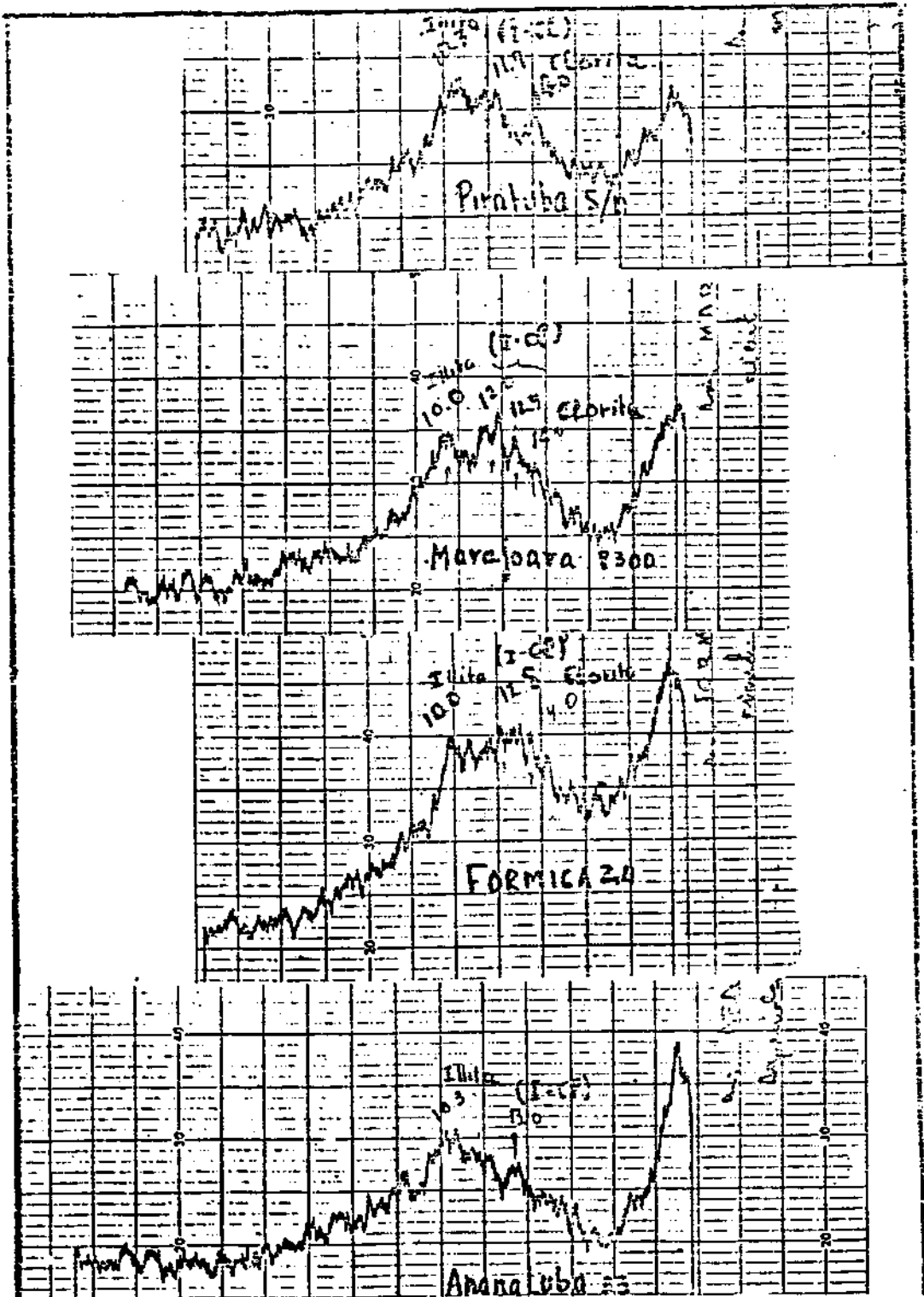


premisa, nuestra primera actitud fué la de analizar diferentes muestras de cerámicas, de diferentes orígenes (fases arqueológicas) mediante espectrografía de rayos-X. Como resultado comprobamos que era posible individualizar la existencia de illitas y cloritas y una mezcla de ambas en nuestras cerámicas. Por los trabajos anteriores, sabemos que estos dos tipos de arcillas elementales siempre están presente en todos los restos cerámicos (Gráfico 3).

Volviendo nuevamente a analizar el trabajo de Grim y Bradley, en el que se efectuaron espectros por DTA de diferentes arcillas elementales calentadas a diferentes temperaturas y dejadas estacionadas a diferentes periodos de tiempo (Gráfico 4) se puede observar el crecimiento gradual, a través del tiempo, y en una misma arcilla cocida, de un pico endotérmico, en la región de los 100°C, que por simple análisis, corresponde cabalmente a la hidratación de dicha arcilla, pero es necesario aclarar, por sus características bien definidas de pico, que no corresponden a una hidratación de tipo adsorción granular, sino de hidratación cristalizada, es decir cumpliendo un proceso de reversibilidad de aquel que en el momento de cocción, dió origen a una evaporación y salida del agua que en el estado inicial, antes del cocimiento, formaba parte de la estructura cristalina de la arcilla.

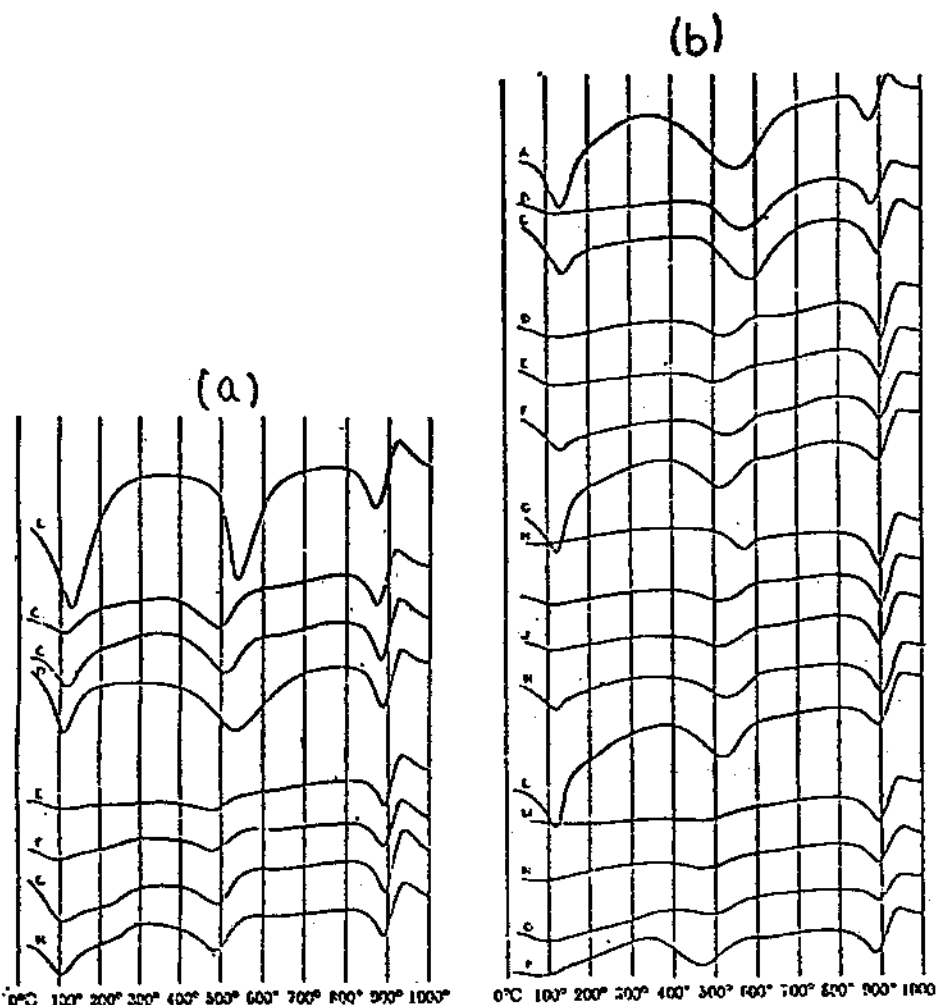
Es a partir de este trabajo que comienzan nuestras experiencias con las cerámicas que en general se conocen como Marajoaras. Como se ha expresado, ellas presentan una similitud en general, desde el punto de vista de su constitución, a través del análisis por rayos X. Asimismo, para tener la certidumbre de que en el futuro, poderíamos comparar estructuras análogas, fué efectuado un análisis espectrográfico semi-cuantitativo de muestras de diferentes fases, encontrando que su composición, basados sobre los resultados para 32 elementos

Gráfico 3



Espectros de Rayos X de Cerâmicas de la Cuenca del Rio Amazonas de épocas bien diferenciadas, mostrando picos característicos de Illitas, Chloritas-Illitas y Chloritas.

Gráfico 4



- Curvas de ATD de illita, Fithian, Illinois.

A.	No calentada.						
B.	Calentada 600°C durante 3 horas, realizada despues 2 horas.						
C.	" 600°C " 1 " " " " " 1 dia.						
D.	" 600°C " 1 " " " " " 70 dias.						
E.	" 800°C " 1 " " " " " 13 dias.						
F.	" 800°C " 1 " " " " " 70 dias.						
G.	" 800°C " 1 " " " " " 147 dias.						
H.	" 800°C " 1 " " " " " 275 dias.						

- Curvas de ATD de illita, Grundy County, Illinois.

A.	No calentada.						
B.	Calentada 450°C durante 1 hora, realizada despues 7 dias.						
C.	" 450°C " 1 " " " " " 55 dias.						
D.	" 550°C " 1 " " " " " 4 dias.						
E.	" 550°C " 1 " " " " " 17 dias.						
F.	" 550°C " 1 " " " " " 55 dias.						
G.	" 550°C " 1 " " " " " 221 dias.						
H.	" 600°C " 1 " " " " " 1 dia.						
I.	" 600°C " 1 " " " " " 9 dias.						
J.	" 600°C " 1 " " " " " 17 dias.						
K.	" 600°C " 1 " " " " " 53 dias.						
L.	" 600°C " 1 " " " " " 223 dias.						
M.	" 800°C " 1 " " " " " 12 dias.						
N.	" 800°C " 1 " " " " " 70 dias.						
O.	" 800°C " 1 " " " " " 146 dias.						
P.	" 800°C " 1 " " " " " 278 dias.						

era marcadamente similar. También, por el estudio de delgadas secciones de muestras, se notó la presencia de residuos carbonaceos (bituminosos) dentro de la matriz cerámica, que indicaba que la temperatura de cocción no había sobrepasado los 800°C. Era preciso entonces, como una base firme de fechas históricas para futuras comparaciones de transformaciones, contar con un conocimiento de antigüedad temporal cierta, de aquellas muestras que serían sometidas a nuestras investigaciones. Para ello y contando con la eficaz colaboración del personal especializado en fechamientos por Termoluminiscencia del Laboratorio de Faibles Radioactivités, de Gif-sur-Yvette, como también investigadores del Laboratório de Fontenay-aux-Roses, ambos dependientes de la C.E.A. de Francia y situados en Paris, fueron fechadas diversas muestras, correspondiendo a diferentes fases arqueológicas y que dió lugar por su vez, a otro trabajo sobre estos pueblos primitivos, publicado en los anales de un Congreso Internacional (12).

En la tabla 1 se exponen sus resultados, juntos a fines de comparación, con los resultados obtenidos de muestras consideradas de la mismas fases, obtenidos con  $C^{14}$ , del trabajo ya mencionado, efectuado por Meggers y Evans. Como es posible notar, la única muestra que no mantiene el paralelismo entre los datos encontrados por los dos métodos diferentes es la de Marajoara 48, que da por TL una antigüedad de  $628 \pm 70$  años y por  $C^{14}$  es de  $1260 \pm 200$  años. Con todo, el valor hallado mediante la TL, está más de acuerdo con las predicciones arqueológicas que el valor encontrado por  $C^{14}$ . Existe, aún, un segundo grupo, estudiado también por TL, en los mismos laboratorios, que en realidad fueron fechamientos preliminares y que dieron valores aproximados de sus edades, ya que el margen de error de sus mediciones no fué determinada pero que en general concuerdan con sus

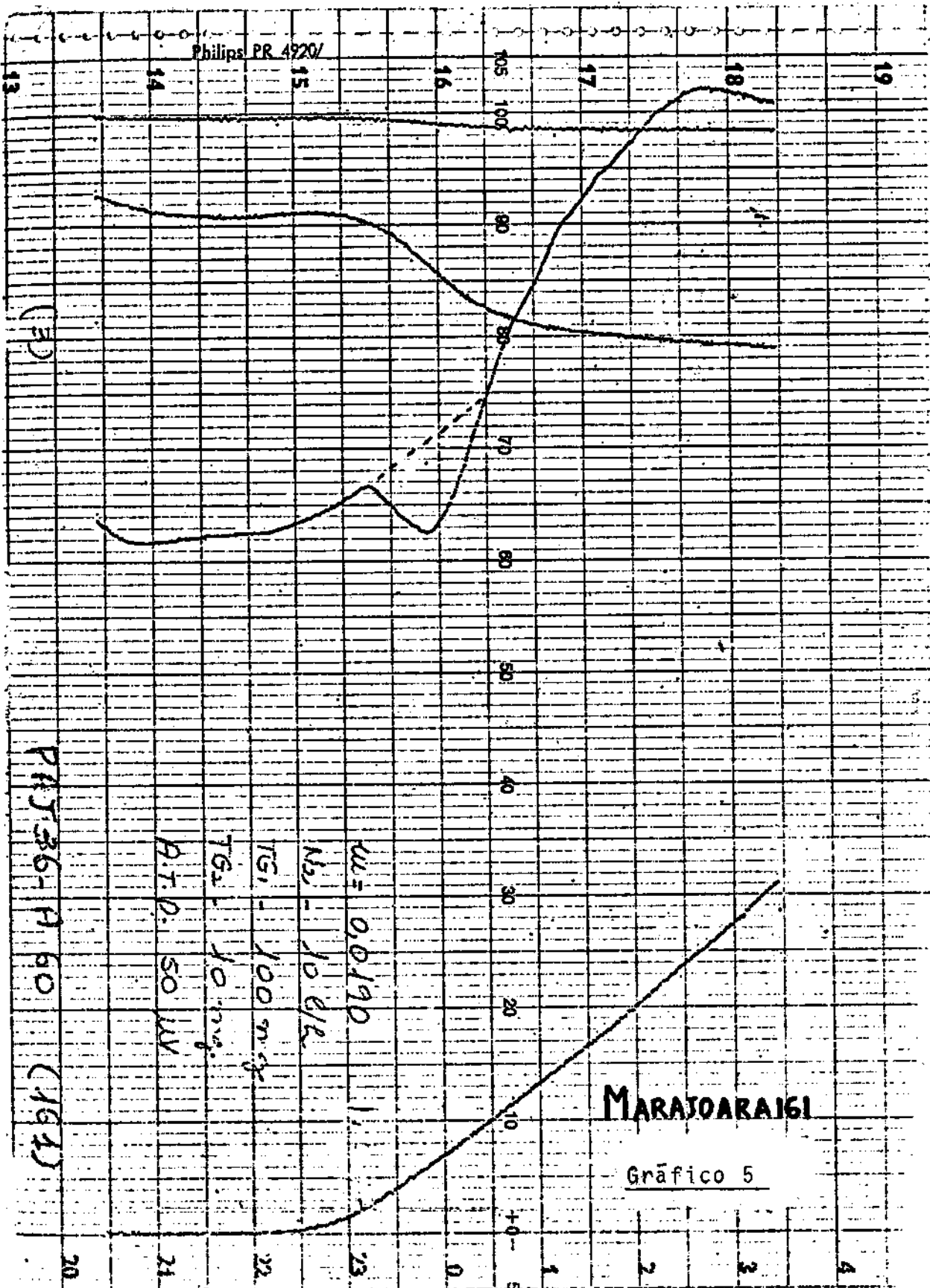
predicciones arqueológicas y en consecuencia también fueron utilizadas, con sus debidos recaudos, en nuestras investigaciones.

Tabla 1

Cerámiques	Archaeological Radiation doses	Annual Radiation doses	$\theta$	TL Age (B.P)	$C^{14}$ Age (B.P)
Ananatuba 78	1624 ± 5%	517.5 ± 7.5%	0,92	3411 ± 300	
Ananatuba 79	1526 ± 5%	566 ± 7.5%	0,82	3053 ± 275	2930 ± 200
Mangueiras 69	1812 ± 6%	647.5 ± 8%	0,92	3042 ± 275	
Marajoara 161	785 + 8% - ?	494 ± 9%	0,92	1730 + 200 - ?	1470 ± 200
Marajoara 162	610 ± 5%	748 ± 9%	0,88	928 ± 90	1370 ± 200
Marajoara 48	355 ± 5%	632 ± 9.5%	0,92	628 ± 70	1260 ± 200

### III - Estudio de Cerámicas Arqueológicas Marajoaras con el empleo del Análisis Termo-Diferencial.

Para tal fin fué utilizado un Espectrómetro Mettler Modelo TAI-210, que posee Termoanalizador (que indica la velocidad de calentamiento) y Balanza Termogravimétrica (que indica la perdida simultanea de masa de la muestra expuesta). Es interesante señalar que posee también un pre-vacío, a fin de eliminar la humedad ambiente, adsorbida por la muestra y que evidentemente, no forma parte de su estructura intrínseca. Un ejemplo de los espectros obtenidos (todos ellos efectuados en las mismas condiciones de regulación del aparato)

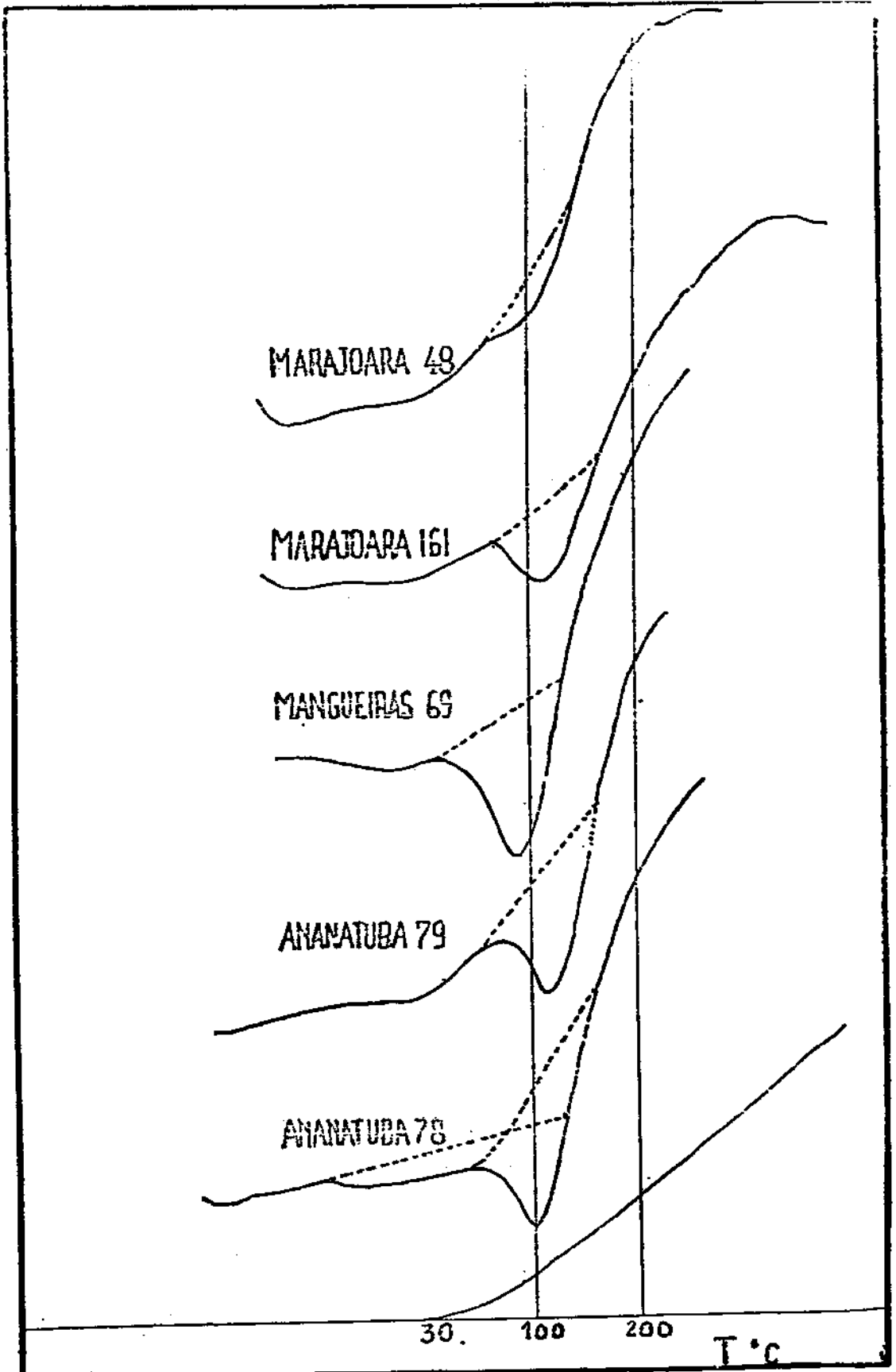


es exhibida en el gráfico 5. Como criterios básicos para futuras interpretaciones de los resultados fueron adoptados los criterios de análisis de gráficos expuesto en una obra clásica de Mackenzie (13) donde se utiliza el DTA para estudiar arcillas en general, fundamentalmente en lo que concierne a la determinación de áreas de picos de los espectros de DTA.

Previamente, y para tener la seguridad de que los espectros obtenidos no dependían de la granulometría de las muestras expuestas, fueron efectuados tres espectros de una misma cerámica, con diferente tamaño de tamizado, obteniéndose, en general, la certeza de que no dependían de este factor, hallándose solo diferencias mínimas, debidas al error natural del aparato. Se efectúa entonces los espectros de todas las cerámicas cuyas partes fueron fechadas con anterioridad mediante TL en Francia, tanto las que se poseía su antigüedad limitadas con errores conocidos, como con aquellas con valores de edad aproximada.

En todas ellas es característica que la curva termogravimétrica (tomada como vimos anteriormente con dos grados diferentes de amplificaciones) indica que existe una marcada pérdida de masa en la región comprendida entre los 80°C y 130°C. Pero la experiencia fundamental, la curva diseñada por el Análisis Termo-Diferencial, muestra claramente un pico endotérmico, en general, en la región de elevación de temperatura comprendida entre, justamente, los 80°C y 130°C. A continuación de esta región de temperatura, todas ellas muestran una gran región exotérmica, que se extiende aproximadamente hasta los 800°C y en los que no es posible determinar ninguna particularidad esencial. Los resultados con los dos grupos son expuestos en los Gráficos 6 y 7, siendo todos ellos referidos a una misma

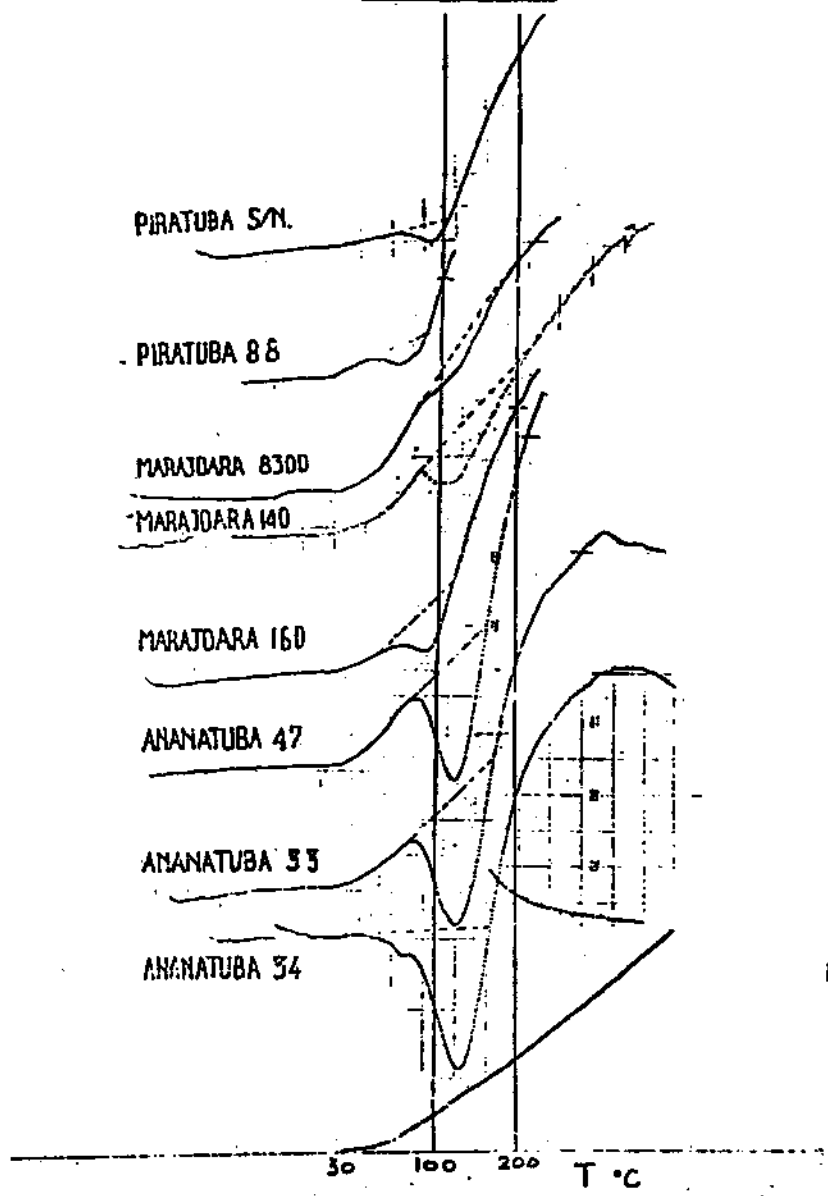
Gráfico 6



Primer Grupo de Espectros de Cerâmicas de la Cuenca del Río Amazonas sin errores registrados.



Gráfico 7



Segundo Grupo de Espectros de Cerámicas de la Cuenca del Río Amazonas con errores registrados.

base de variación de temperatura del aparato. Es evidente, en una primera aproximación visual, que existe una correlación entre el área delimitada por los picos, mediante el método preconizado por Mackenzie, y su edad histórica. Cuando más antigua es la cerámica mayor es la superficie del pico, que por ser endotermico, corresponde a una mayor cantidad de masa de material expulsado (indicado por la balanza termogravimétrica) en las mismas condiciones de

peso inicial de muestra. Estos picos evidentemente, solo pueden ser debidos a la evaporación de agua interna de la estructura cristalina de las arcillas aún remanentes en las cerámicas y que por su naturaleza de picos solo podían estar en forma cristalizada, formando parte de la estructura cristalina elemental de la matriz arcilla contenida en la cerámica.

El próximo paso seguido fué una tentativa de establecer correlaciones cuantitativas entre edad arqueológica y las áreas de los picos hallados. Para eso se utilizó el clásico método de pesadas obteniéndose los resultados expuestos en la Tabla 2.

Tabla 2

CERÁMICA	IDADES		AREAS PICOS (unidades relat.)
	T L	CARBONO 14	
<u>PRIMEIRO GRUPO</u>			
Piratuba s/n.	600		91
Piratuba 88	800		57
Marajoara 8300	1000		147
Marajoara 140	1000		164
Marajoara 160	1200		160
Ananatuba 47	3000		360
Ananatuba 33	3000		556
Ananatuba 34	3400		562
<u>SEGUNDO GRUPO</u>			
Marajoara 46	623±70	1260±200	86
Marajoara 161	1730±200?	1470±200	261
Ananatuba 79	3063±275	2930±200	437
Mangueira 69	3042±275	2930±200	317
Ananatuba 78	3411±300	2930±200	421

Es posible apreciar que, en los dos grupos estudiados, existe una tendencia de crecimiento de intensidad de picos a través del tiempo histórico.

#### IV - Interpretación de los Resultados

Procuraremos una descripción de las transformaciones que sufre la estructura interna de las cerámicas con el transcurso del tiempo histórico, para fundamentar así un posible mecanismo del envejecimiento de las piezas arqueológicas.

Es indispensable previamente, en consecuencia, conocer la naturaleza y la estructura de la materia prima, de la cual surgió, por un trabajo manual, las cerámicas tal cual las conocemos hoy en día.

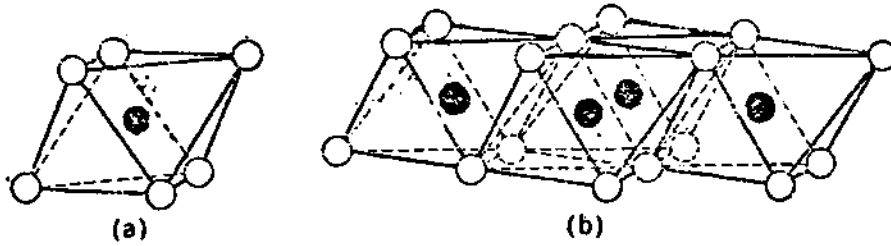
Esta materia prima es la arcilla y por tal concepto, entendemos, en una primera definición general, el principal elemento constituyente de la corteza terrestre y que tiene su origen en la destrucción, con el tiempo, de las rocas de origen, por su vez, ígneo.

Fundamentalmente las arcillas están compuestas de óxidos de sílice y de aluminio, formando capas microcristalinas y que son el resultado de fases de equilibrio hacia las cuales tienden las rocas por envejecimiento, cuando son dejadas sobre la superficie terrestre, debido a las fuerzas internas de la Tierra. En una muestra de suelo, la fracción "arcillosa" es definida como la parte inorgánica con un tamaño medio de 2 micrones. Tal fracción no consiste enteramente de esos minerales arcillosos citados sino que también puede poseer óxidos e hidróxidos de otros elementos químicos, ya sea como impurezas (esto aquí es muy importante para nosotros), o ya sea como participante, por reemplazo, en las estructuras de las capas de aluminio-silicatos, con un propósito de llevar dichas estructuras, en la mayor parte de las veces imperfectas, a un equilibrio iónico.

Las capas formadas por óxidos (o hidróxidos) de aluminio consiste fundamentalmente en dos capas de grupos de oxígenos (y a veces de oxidrilos) muy próximos entre sí en los cuales los átomos de alu-

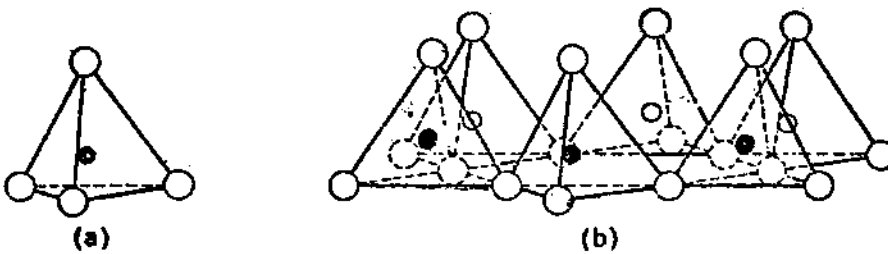
minio (y escasamente reemplazados por átomos de Fe o Mag, que entran en esa estructura a fin de balancear el equilibrio iónico) es tan embebidos en coordinación octaédrica, de tal manera que quedan equidistantes de seis oxígenos o oxidrilos formando capas como indica la figura nº 8.

Gráfico 8



○ y ○ Oxígenos (hidroxilas)      ● Aluminios, magnesios, etc.

Diagrama exhibindo: (a) una unidade octaédrica  
(b) Uma camada de estruturas octaédricas.



○ y ○ Oxígenos      ○ y ● Silício

Diagrama exhibindo: (a) una unidade tetraédrica.  
(b) Uma camada de estruturas tetraédricas.

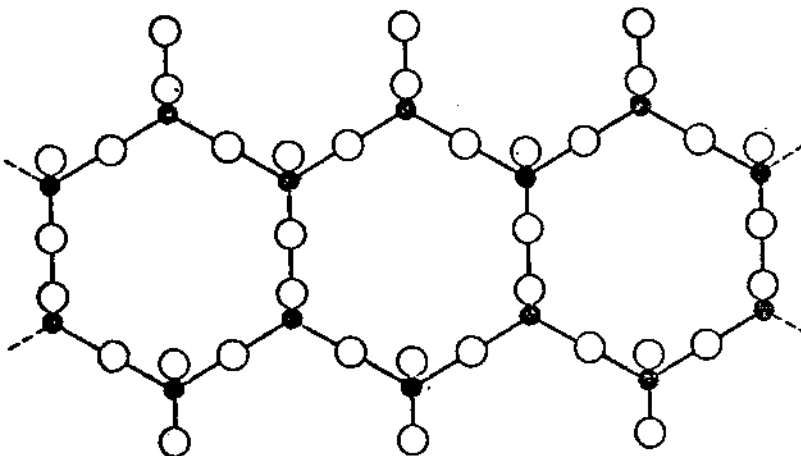


Diagrama exhibindo uma dupla cadeia de tetraédros de sílicio projetado sobre o plano de base dos tetraédros.

La segunda unidad e constituida de tetraedros de óxidos de silicio y pueden ser descritos, suponiendo que no posean distorsiones, de la siguiente manera: en cada tetraedro un átomo de silicio e equi distante de cuatro oxígenos, siendo el átomo de silicio situado en el centro de este tetraedro. Por su vez los grupos de tetraedros de silicio son ordenados de tal forma que los vértices de todos ellos están dirigidos en una misma dirección las bases, en consecuencia, forman un único plano. Graficamente puede apreciarse estas formaciones en la fig. nº

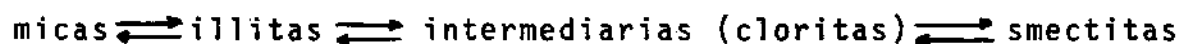
Estos dos tipos de unidades, cuando forman otros minerales arcillosos más complejos, sufren distorsiones substanciales debido al efecto de acomodación, para mantener el equilibrio electrostático. En general existen múltiples variaciones de estas estructuras fundamentales y frecuentemente intervienen en su composición estructural, capas de agua, en forma cristalina, como también, ya ha sido mencionado, Fe, Mg y K, formando capas o substituyendo los iones Si y Al.

Esto dá origen a la clasificación general de las arcillas, existiendo diversas clasificaciones, pero de todas ellas y desde el punto de vista de nuestro interés surgen bien diferenciados, dos tipos de arcillas, la primera denominada "red expandible", comprende fundamentalmente las montmorillonitas y vermiculitas, entre otras y que a veces reciben el nombre genérico de smectitas (cuyo nombre proviene de "aceptar humedad - agua"). Es decir, estos tipos de arcillas si no poseen capas de agua, pueden dejar entrar agua para posteriormente formar capas cristalizadas. El segundo tipo se denomina "red no expandible" y el ejemplo fundamental son las illitas. Existe un tercer tipo, que son arcillas intermedias, mixtas de las dos anteriores y cuyo principal componente son las cloritas. Recordemos aqui que en nuestros espectros de rayos X, fueron reconocidas illitas y

cloritas. Las smectitas, por poseer capas organizadas de agua, difícilmente pueden apreciarse en estos espectros.

Las estructuras más perfectas de arcillas (desde el punto de vista de ordenamiento cristalino) son las micas y las diferentes capas sucesivas de óxidos de Si y Al, están separadas por átomos de K, que como sabemos, tiene siempre una gran tendencia a combinarse con oxígenos y oxidrilos.

En el proceso de envejecimiento natural de los minerales arcillosos, Nagelschmidt (14) y Jackson (15) han demostrado que las diferentes etapas en la sucesión del tiempo, que son por su vez reversibles, puede ser representado de la siguiente forma:



En cuanto a los óxidos de Fe (este elemento en general entra en la composición de las arcillas entre un 7 y 10 por ciento) son encontrados en forma de magnetita, hematita y maghemitas. Ellos existen como "gránulos detríticos en suelos sedimentarios", de acuerdo con Laugham (16) y a veces son introducidas en las estructuras propias de las arcillas como impurezas arrastradas por el agua que penetra para formar capas internas cristalinas. Antes de desarrollar nuestra interpretación de lo que ha sucedido a nuestras cerámicas durante el transcurso del tiempo histórico, es interesante recordar y resumir todo lo anteriormente expuesto:

- 19) Por su temperatura de horneado, las cerámicas continúan teniendo una estructura tipo arcilla.
- 20) El agua, a travéz del tiempo, ha entrado nuevamente y ha formado, nuevamente, capas de estructura cristalina, indicando con esto que los indios deben haber utilizado suelos sedimentarios envejecidos, es decir, smectitas.

30) Existe una relación aproximadamente lineal entre el tiempo histórico y la progresión de la formación de dichas capas de agua cristalina.

Queda entonces planteado dos problemas fundamentales: 10) forma en que se efectúa la penetración del agua hasta alcanzar el lugar que ocupara permanentemente. 20) Forma en que se desenvolverá el proceso de conversión del agua líquida-gaseosa en agua cristalina. El primero es un problema muy complicado por la naturaleza polifásica del material que sufrirá el proceso de difusión y por lo tanto no es posible admitir un único mecanismo de difusión. Sin embargo, por un método ideado por Adda y Philibert (17) para simplificar los procesos, ellos toman las ecuaciones de Fick, resueltas para sistemas polifásicos.

Partiendo de

$$J = D \, dc/dx$$

donde : J es el flujo de la substancia difundente  
 c su concentración (nº de átomos/volumen)  
 D coeficiente de difusión  
 x profundidad de penetración

Esta expresión es la primera ecuación de Fick y de ella se deriva la segunda ecuación de Fick:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}$$

suponiendo que D es independiente de x.

La solución de estas ecuaciones para una combinación de varias fases, con coeficientes D de difusión constante para cada fase y aplicadas a una placa delgada (suponiendo, en consecuencia, una geo-

metría que se adecua a las formas naturales de capas presentadas por las estructuras tetraédricas y octaédricas de las arcillas, ya descritas) da como solución de la primera ecuación de Fick, para un régimen estacionario de flujos difundidos:

$$dM/dt = S D/l (c_1 - c_2)$$

Donde: M es la masa del material penetrante

S es la superficie de la placa

l es el espesor de la placa

$c_1$  e  $c_2$  son las concentraciones del material para las abscisas  $X = 0$  y  $x = l$ , respectivamente

Es evidente que su integración produce una relación lineal.

Para llegar a este estado estacionario, es preciso estudiar el sistema con la ayuda de la segunda ley de Fick.

Ella da como solución para una concentración  $c_s$  externa del material que se difundirá constante en el tiempo y para un tiempo muy largo:

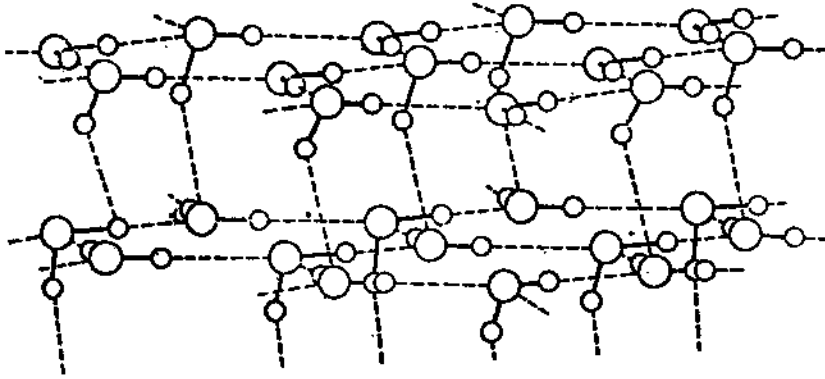
$$M = D c_s l (t - l^2/6D)$$

que como se ve nuevamente, es una relación lineal.

Es necesario resolver ahora el problema de la forma en que se produce la cristalización del agua que alcanzó el lugar apropiado para permanecer en equilibrio.

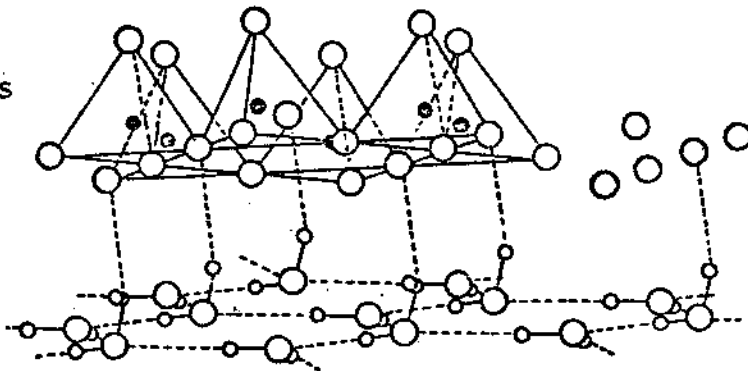
Para esto haremos un modelo simple basado en las ideas básicas para describir la cinemática del crecimiento de cristales e suponiendo que esto se ocurre encima de los planos de base determinados por los vértices de los tetraedros de silicios u octaedros de aluminio, que recordaremos, son compuestos de oxígenos u oxidrilos, formando ambos una red plana hexagonal (Fig. 9), pudiendo por consiguiente,



Gráfico 9

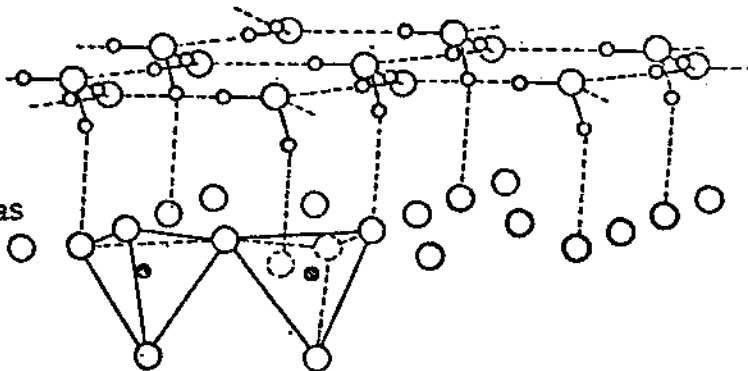
- Configuração de água adsorvida diretamente adjacente ao plano basal das superfícies das argilas, segundo Hendricks e Jefferson (Da obra de R.E.Grim).

Camadas de sílicas das argilas



Moléculas de água estrutural

Camadas de sílicas das argilas



Configuração da rede de água proposta por Hendricks e Jefferson, exibindo as ligaduras, via hidrogênicos, às superfícies adjacentes de argilas ( Da obra de R.E.Grim) -

al crecer el cristal de arcilla con el agua estructural, sobrepone a estos planos de base, los planos exagonales de agua cristalizada.

Estas sopusiciones se fundamentan en los trabajos de Hendriks y Jefferson (18). Grim (página 240 de su obra ya citada) mencionando estos autores, dice "... en la configuración de Hendriks y Jefferson, cada molecula de agua se localiza sobre un oxígeno de la superficie determinada por la capa externa en aquellas arcillas formadas por tres capas elementales". Nosotros acrecentamos que un ejemplo típico serian las illitas, dentro de este caso. La teoría de crecimiento de cristales, en su forma simple utilizada en nuestro caso, requiere la existencia de una sola fase, a fin de no crear discontinuidades. Pero el hecho de que el agua se estructura encima de las capas elementales de arcillas, no transgride el principio de continuidad, pues los exágonos determinados por los oxígenos del agua cristalizada, se apoyan sobre los vértices de los tetraedros de silicio u octaedros de aluminio, ocupados, por su vez, por oxígenos. Como estos oxígenos tambien determinan formas exagonales, que tienen las mismas dimensiones que los exágonos del agua, queda así explicado el problema de la continuidad.

Teniendo siempre presente estas últimas ideas y, suponiendo que ya se estableció un estado estacionario de crecimiento, que de acuerdo con N. Cabrera y R. Coleman (22): "... el tiempo requerido para el establecimiento de condiciones apropiadas para un estado estacionario real es generalmente largo," seguiremos los delineamientos generales descriptos por estos autores y basado, por su vez, en un trabajo de Frank (23).

Si aceptamos como fundamento para la cinética de crecimiento de cristales, las relaciones que vinculan las coordenadas superficia

les de las capas monomoleculares que se ligan al cristal ya constituido:

$$z = z(x,y,t) \quad (1)$$

donde  $z$  es la coordenada del eje vertical a dicha superficie plana y llamando  $p$  y  $q$  a las inclinaciones segun los ejes  $x$  e  $y$  respectivamente y  $R$  a la razón de crecimiento en el punto  $(x,y)$  en el tiempo  $t$ , definidos por

$$p = -\frac{\partial z}{\partial x} \quad q = -\frac{\partial z}{\partial y} \quad R = -\frac{\partial z}{\partial t} \quad (2)$$

De estas relaciones se sigue

$$\frac{\partial p}{\partial t} + \frac{\partial R}{\partial x} = \frac{\partial q}{\partial t} + \frac{\partial R}{\partial y} = \frac{\partial p}{\partial y} - \frac{\partial q}{\partial x} = 0 \quad (3)$$

Estas últimas ecuaciones son una consecuencia de las leyes de conservación de crecimiento de cristales por capas monomoleculares. Esto resulta particularmente claro si consideramos el caso de dos dimensiones ( $q = 0$ ) y llamando  $h$  a el espesor de estas capas, se tiene que  $p/h$  es la densidad de capas ("steps") y  $R/h$  es la velocidad de crecimiento vertical, en un punto de la superficie, por unidad de tiempo.

Suponese en esta teoría que el crecimiento partiō de un punto arbitrario de inclinaciones  $p_0$ ,  $q_0$ , con una intensidad inicial de crecimiento  $R(p,q) = R_0$ . Igualmente es hecha la simplificación de que la intensidad de la fuente original  $R_0(t)$  es función solamente del tiempo y que, distante de la fuente,  $R$  depende solamente de las condiciones locales de  $p$  y  $q$  todo esto suponiendo condiciones externas constantes (temperatura, supersaturaciones, etc.).

En consecuencia, podremos ahora eliminar  $R$  de la ecuación

anterior (3):

$$\frac{\partial R}{\partial x} = \frac{\partial R}{\partial p} \frac{\partial p}{\partial x} + \frac{\partial R}{\partial q} \frac{\partial q}{\partial x} = \frac{\partial R}{\partial p} \frac{\partial p}{\partial x} + \frac{\partial R}{\partial q} \frac{\partial p}{\partial y}$$

Como consecuencia de esta expresi3n tenemos:

$$\frac{\partial p}{\partial t} + \frac{\partial R}{\partial p} \frac{\partial p}{\partial x} + \frac{\partial R}{\partial q} \frac{\partial p}{\partial y} = 0, \tag{4a}$$

Similarmente

$$\frac{\partial q}{\partial t} + \frac{\partial R}{\partial p} \frac{\partial q}{\partial x} + \frac{\partial R}{\partial q} \frac{\partial q}{\partial y} = 0 \tag{4b}$$

Ambas proporcionan dos ecuaciones diferenciales no lineales de primer grado, que pueden ser resueltas por el m3todo de las caracteristicas.

Este m3todo es aplicable en tres dimensiones, como fu3 demostrado por Frank, pero, si en raz3n de simplicidad, solamente consideramos dos dimensiones y unicamente para la inclinaci3n y tendremos entonces, partiendo de (4a):

$$\frac{\partial p}{\partial t} + c \frac{\partial p}{\partial x} = 0 \tag{5}$$

donde

$$c = \frac{dR}{dp}$$

La soluci3n de la ecuaci3n (5) es obtenida entonces en t3rminos de la relaci3n lineal

$$\frac{dx}{dt} = - c(p)$$

o sea

$$x = - c(p)t + x_0$$

que es aquella que pretendíamos llegar: el crecimiento superficial como una función lineal del tiempo. En general esta aproximación es correcta porque las formaciones cristalinas estructurales de las arcillas forman capas que se prolongan preferencialmente en una dirección de acuerdo con la clasificación general expuesta en el libro de Grim.

#### V - Estudio de cerámicas Marajoaras utilizando el Efecto Mössbauer

Desde los primeros tiempos en que surge el enorme interés de científicos por la aplicación del Efecto Mössbauer en el estudio de las estructuras cristalinas, comienza también las investigaciones dedicadas al reconocimiento, mediante esta espectroscopia, de suelos y principalmente al estudio de arcillas, material básico para la fabricación de cerámicas, teniendo presente, como ya se ha mencionado que ellas contienen Fe en una proporción aproximada de 10% y que este elemento tiene un isótopo,  $Fe^{57}$ , que posee excelentes cualidades para exhibir un espectro Mössbauer. Con el desarrollo incesante de los trabajos publicados, se llega a la certeza de que el Efecto Mössbauer es un valioso método para el reconocimiento de los diferentes tipos de arcillas puras, en razón de que cada una de ellas posee un perfil característico en su respuesta Mössbauer.

Pero es a partir de 1969, con un trabajo pionero de Cousins y Dharmawardena (19) que comienza la aplicación de esta espectroscopia al estudio de cerámicas arqueológicas. Como ya se ha mencionado el Fe existe dentro de las arcillas (y por lo tanto de las cerámicas si ellas no fueron cocidas a temperaturas superiores a 900°C) ya sea como impureza o formando parte como reemplazo generalmente del Al, en forma de óxidos e hidróxidos. Por la diferencia de los suelos

utilizados en la fabricación de las cerámicas y por los métodos empleados por los artesanos primitivos, en esta primera etapa, el Efecto Mössbauer se utilizó para un reconocimiento de las cerámicas arqueológicas de diferentes pueblos y regiones de la Tierra. Pero es partir de 1973, que dos grupos, uno griego formado por A. Kostikas, N. Gangas y N. Simopoulos y otro egipcio-húngaro, compuesto de N.A. Eissa, H.A. Sallam y L. Keszthelyi, procuran nuevas direcciones en las aplicaciones del Efecto Mössbauer a la arqueología.

En efecto, los dos grupos, en forma simultánea, introducen tres novedades: 1º) La vinculación de los espectros de las cerámicas con su materia prima, la arcilla - 2º) Las posibilidades de encontrar coincidencias entre los espectros de arcillas y los parámetros de los respectivos restos arqueológicos de cerámica, hallándose en la misma región de donde se había extraído las arcillas también estudiadas. 3º) Por la primera vez comienza a interesarse por las poblaciones magnéticas y paramagnéticas exhibidas por los espectros de las cerámicas en la búsqueda de regularidades entre ellas.

El grupo griego es el que mejor metodiza sus investigaciones y, en sucesivos trabajos, descubre dos evidencias: 1º) La variación de poblaciones magnéticas con respecto a las paramagnéticas tanto en arcillas de la región como en restos cerámicos, en relación a la temperatura a la cual se realizan los espectros. 2º) esta misma variación, pero solamente con restos cerámicos de sucesivas fases arqueológicas e históricas de una misma región de Grecia, la región de Ática, vinculándolas al tiempo histórico-arqueológico. Aclararemos aquí que los espectros Mössbauer, tanto de arcillas como de cerámicas arqueológicas son muy complejos, no pudiéndose, en general, reconocer cabalmente, o sea individualizar espectros de óxidos e

hidróxidos de Fe, ya en esa época bien conocidos. Recordaremos también que por esos mismos trabajos efectuados con compuestos de Fe puros, se nota gradualmente un crecimiento de los picos característicos de estados magnéticos, cuando se disminuye la temperatura de los espectros efectuados, que está de acuerdo con la teoría general de magnetismo para estructuras cristalinas puras.

El trabajo correspondiente de Kostikas, Somopoulos y Gangas, fue presentado en el Congreso Anual del Efecto Mössbauer, realizado en Bendor (20) y como resumen de sus estudios comparativos, exhiben un gráfico que ha sido la principal guía de nuestras investigaciones. (Gráfico 10).

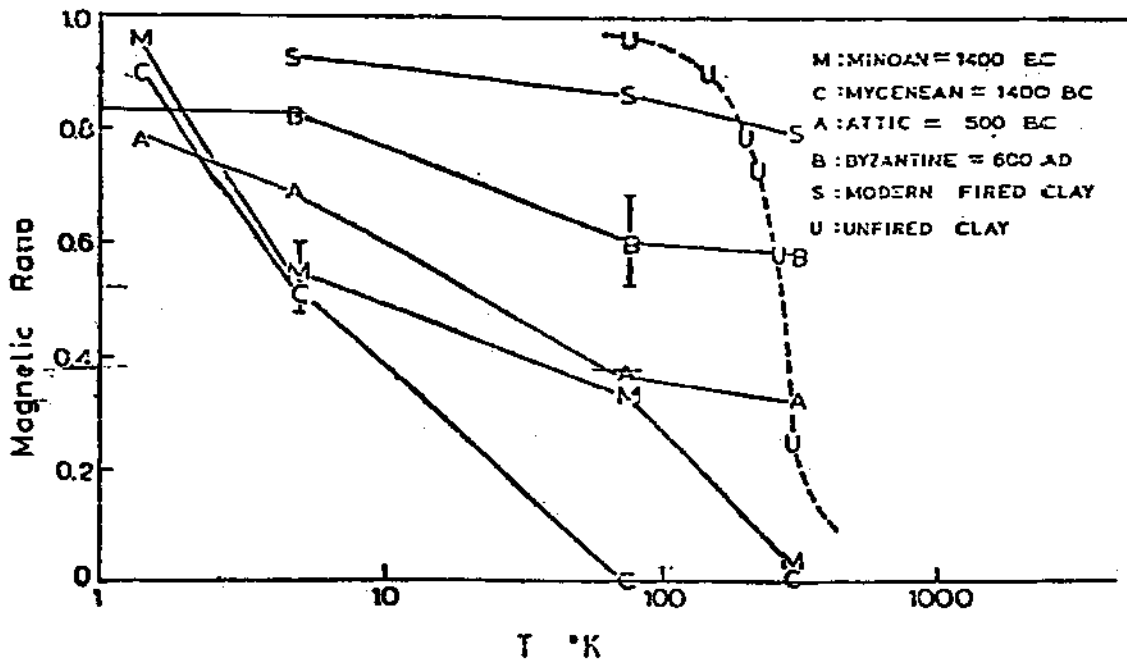
En él, y utilizando el concepto, por ellos creado, de "fracción magnética", que se define a seguir, con datos computados, extraídos de los espectros Mössbauer correspondientes de las cerámicas áticas:

$$R = \frac{\text{Población estados magnéticos}}{\text{Pob. est. mag.} + \text{Pob. est. paramag.}} = \frac{\text{Área de la superficie mag. del Espectro}}{\text{Área de la superficie total de absorción}}$$

Se construye un gráfico de estos valores de muestras de diferentes etapas arqueológicas-históricas, efectuadas en tres temperaturas, donde se ve claramente que existe un indicio por el cual las cerámicas más antiguas poseen, para las tres temperaturas, un valor menor que el R de las más recientes, pareciendo, en consecuencia, existir un posible nexo entre R y el tiempo histórico. Por sus resultados y en su propósito de procurar una explicación para este hecho, ellos proveen un comportamiento semejante al típico mostrado por partículas superparamagnéticas, estudiadas también con el Efecto Mössbauer.

Siempre vinculando el envejecimiento a la posibilidad de aumento de dominios superparamagnéticos, también el grupo griego presenta un trabajo que consideramos de gran importancia, expuesto a fines

Gráfico 10

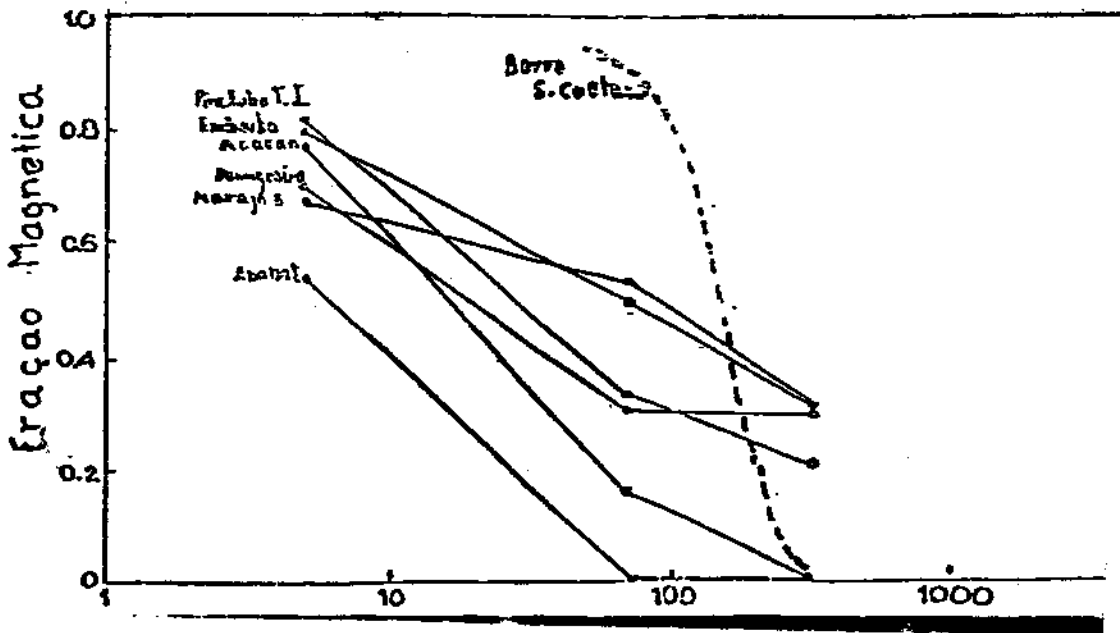


de 1976 (21). Ellos procuran, por métodos mecánicos de multivibración, para una dada muestra de cerámica arqueológica reciente, de promover la destrucción de grandes dominios magnéticos dentro de dichas cerámicas, para llevarlos a un estado de monodominios, características de las respuestas Mössbauer de tipo superparamagnético.

Con estos antecedentes y no poseyendo aún cerámicas marajoaras bien fechadas (nuestro trabajo preliminar que describiremos es simultáneo con el trabajo de fechamiento de esas muestras mediante Termoluminiscencia, efectuado en Paris y que ya hemos mencionado), pero habiendo sido separado un grupo de cerámicas bien individualizadas, por razones arqueológicas, es decir con antigüedad aproximada y fundamentalmente ordenada, se procuro realizar, también a tres temperatura, un trabajo similar a aquel original de los griegos, expuesto en el Gráfico 11. El resultado es expuesto en la Tabla y el Gráfico 12.



Gráfico 11

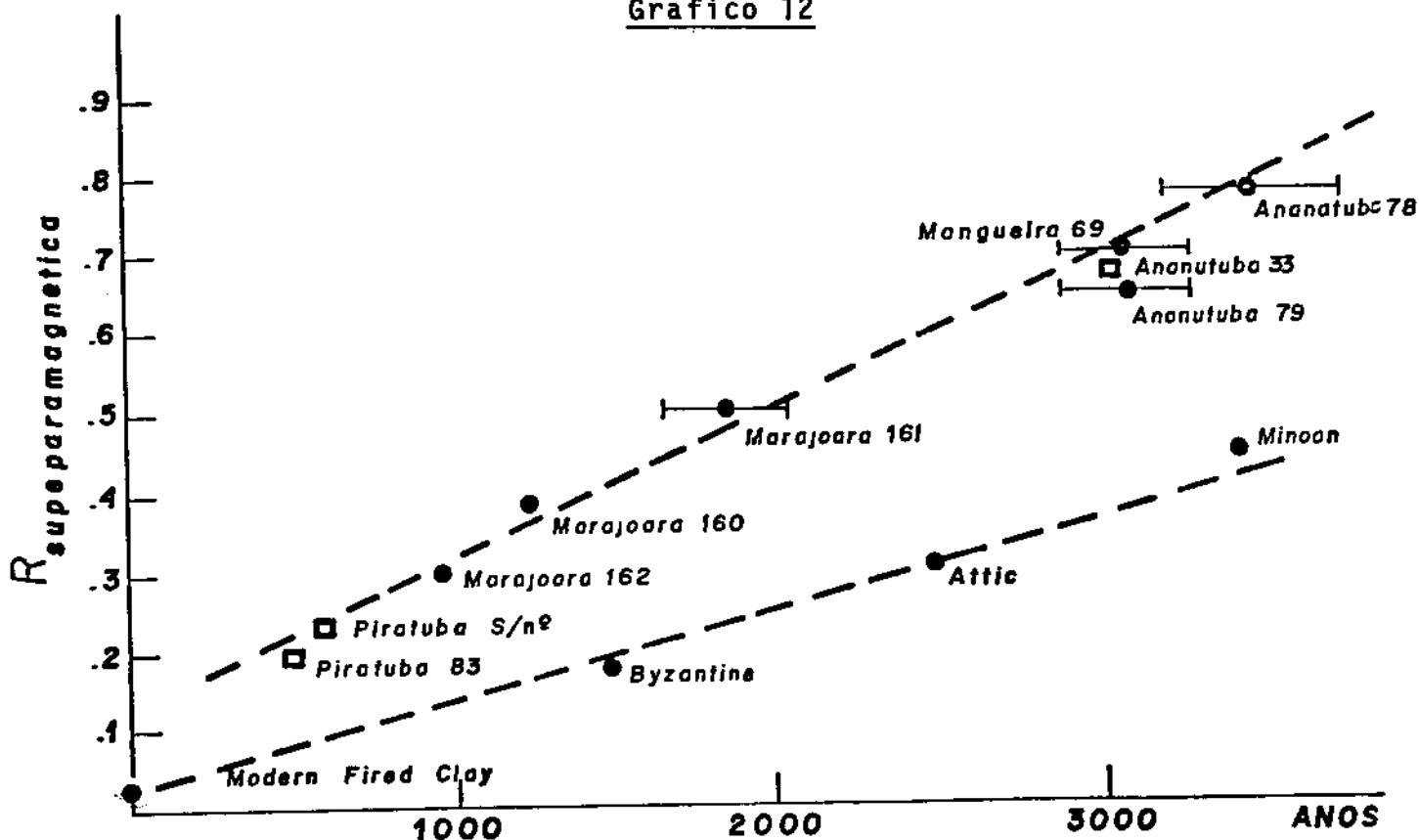


El gráfico fué construido con el mismo espíritu del trabajo de los griegos, con fines de comparación. En los valores de la fracción magnética obtenidos para los espectros, fundamentalmente aquellos que corresponden a la temperatura de 4,29K, de la misma forma que sucede con los espectros griegos, se observa la siguiente tendencia en un ordenamiento temporal, para los valores de R:

Fase Ananatuba < Fase Acauan < Fase Mangueiras < Fase Formiga < Fase Marajoara  
 (980<sub>+200</sub>)A.C.      Contemporánea a la Fase Mangueiras      Contemp. fin de Fase Ananatuba      (100 a 400) A.D.      (480 a 690<sub>+200</sub>) A.D.

Comienza a partir de estos resultados obtenidos con el Efecto Mössbauer y poseyendo en ese momento los resultados de los espectros por ATD de cerámicas marajoaras, ya bien fechadas por el trabajo de Paris, la búsqueda de regularidades que puedan ayudar a esclarecer las modificaciones de las estructuras de objetos cerámicos arqueológicos, con el tiempo histórico y los factores que originaron dichas transformaciones. Em primer lugar, utilizamos los valores

Gráfico 12



**ESPECTROS MÖSSBAUER**

- BRAZIL
- PARIS

de  $R_s$ , del gráfico griego, no ya como el valor de  $R$  en sí, sino el de su complemento:  $1 - R$ , es decir no el valor de la "fracción magnética" sino que será ahora el valor de la "fracción paramagnética". Pero si solo tomamos el valor de  $1 - R$ , (que en lo sucesivo llamaremos  $R_{sp}$ ) para los espectros obtenidos a 4,20K y los proyectamos gráficamente (gráfico 12) en función de su edad, indicada por el grupo griego, se puede apreciar una linealidad bien definida.

Ya con los valores correspondientes de  $R_{sp}$  de nuestras cerámicas bien fechadas y para los espectros obtenidos también a 4,20K se puede observar también una tendencia de crecimiento de  $R_{sp}$ , en función del tiempo histórico, en forma lineal.

La explicación de que porqué hemos utilizado el valor de  $R_{st}$

estā en el hecho de que: 19) Es sabido por amplia literatura bien sentada, que los principales compuestos existentes en las arcillas (y por lo tanto de cerāmicas antiguas, nunca cocidas a temperaturas superiores a 900°C) son sus óxidos e hidróxidos. Compuestos mās complicados, dificilmente podrīan hallarse en esas estructuras semi-cristalinas. 29) En general, la respuesta Mössbauer de los compuestos oxi+hidróxidos de Fe (magnetita, gohetita, hematita, wustita, hidróxidos  $\alpha$ ,  $\beta$  y  $\gamma$  de Fe) son algunos, puramente magnéticos, otros puramente paramagnéticos y otros con espectros mixtos, mezcla de los dos anteriores. Pero es sabido tambien, perfectamente de acuerdo con la teorīa, que a temperaturas muy bajas (por ejemplo 4,20K) ellos, cuando son cristales con poblaciones superiores a  $10^6$  moléculas, es decir formando macrocristales, todos los espectros de los diferentes compuestos mencionados, dan una respuesta puramente magnética.

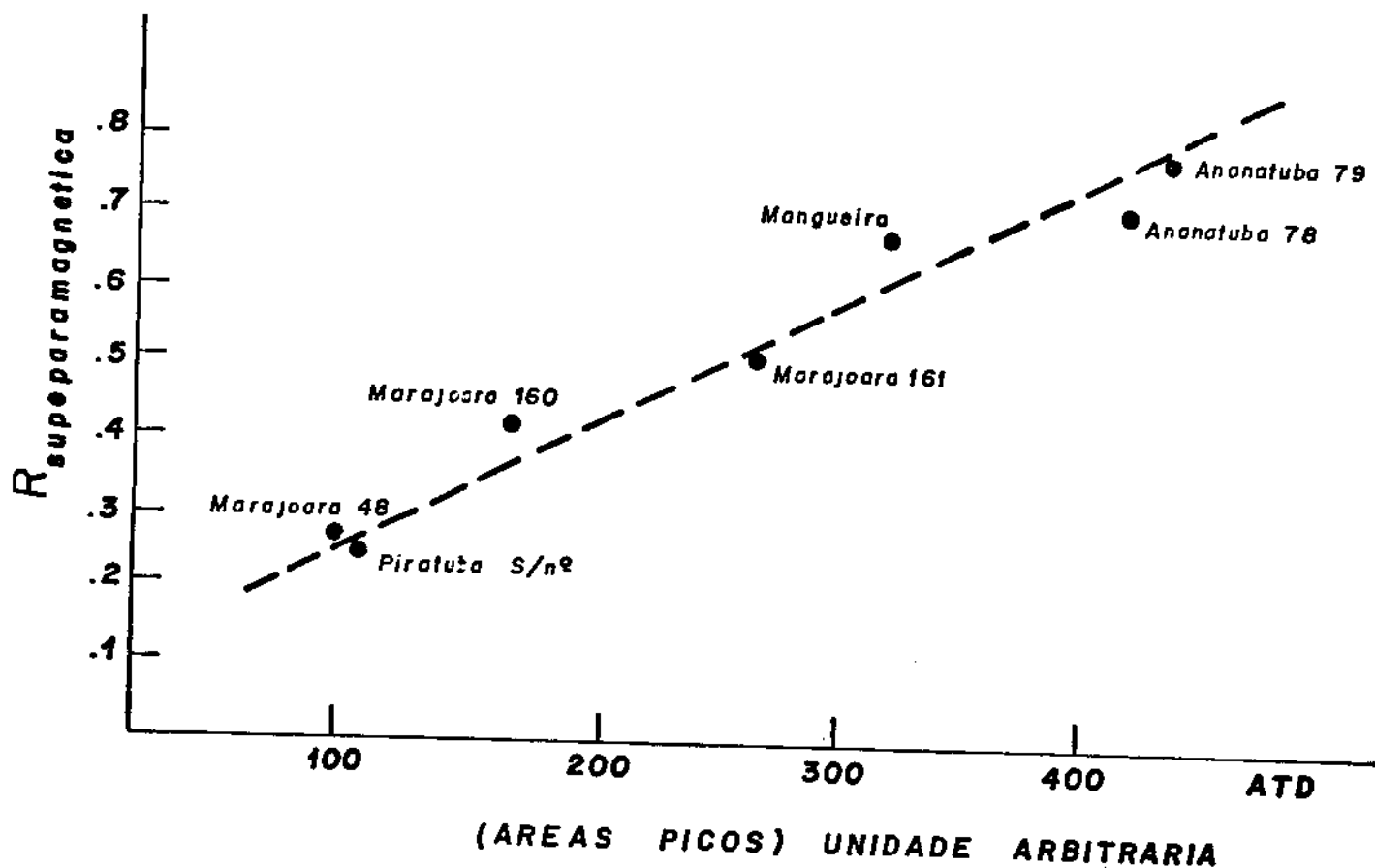
Si fuese así y no hubiese otros factores de modificaci3n con el tiempo hist3rico, todos los espectros de cerāmicas a esa temperatura deberīan dar espectros puramente magnéticos. Pero hemos visto que justamente con el transcurso del tiempo hist3rico, existe una tendencia de crecimiento de las poblaciones paramagnéticas, en detrimento de las correspondientes magnéticas. Por ese motivo hemos escogido como parāmetro de referencia  $R_{sp}$  o sea la fracci3n paramagnética. Pero por trabajos bien conocidos tambien y por lo expuesto anteriormente, esa fracci3n  $R_{sp}$  deberīa llamarse "fracci3n superparamagnética", pues como se sabe los estados superparamagnéticos, desde el punto de vista Mössbauer, tienen el mismo tipo de respuesta, esto es, los dos dobletes tīpicos de las perturbaciones tipo cuadrupolar.

Ahora bien, nuestras ideas son las siguientes: en el momento de crearse esas cerāmicas, es decir cuando expuestas a altas tempe-

raturas, sus principales modificaciones son, ordenadas con el crecimiento de la temperatura de cocimiento: 1º) expulsión del agua de adsorción. 2º) expulsión del agua cristalina "interlayer" que poseen esas arcillas smectitas utilizadas para su fabricación. 3º) Transformación, por expulsión de los oxidrilos de los compuestos de Fe, convertidos en agua y la reestructuración del compuesto remanente, hacia magnetita, hematita y gohetita, fundamentalmente.

Pero justamente por nuestras experiencias con ATD, sabemos que el agua, como es natural en las arcillas, vuelve a entrar en esas estructuras nuevas, ahora llamadas de cerámicas pero que nunca dejarán de ser fundamentalmente una estructura parecida a las de las arcillas originales y se irá ubicando en los lugares ocupados antes del cocimiento. Pero esto producirá una ruptura de esas estructuras de Fe, creadas por el cocimiento y por lo tanto basados en conocidos hechos de lo que se llama "micro-cracking", esta agua probablemente destruirá grandes cristales para formar cristalitas del orden lineal de 100 a 200 Å, y que se sabe pueden denominarse estados superparamagnéticos, en su respuesta Mössbauer. Para tener una cierta garantía de que se está en una línea cierta de investigación se graficó los valores de los picos de ATD, en función de sus valores de  $R_{sp}$  (Graf. 13) obteniéndose una respuesta aproximadamente lineal y con un ordenamiento histórico coherente.

Otra evidencia es que observando las pendientes de las posibles rectas del  $R_{sp}$  con el tiempo histórico, tanto para las cerámicas griegas como las marajoaras se ve que son diferentes y que es mayor la pendiente de las cerámicas nuestras. Es evidente, para nuestra explicación, que el trabajo del agua en la región amazense para crear estados superparamagnéticos, ha sido más intenso que aquel de la humedad del suelo, donde fueron abandonados los restos arqueológicos.

Gráfico 13

lógicos, de la región de Atenas. Se sabe que la humedad anual de esta última región es muy pequeña, no así la de la región amazónica, de ahí su mayor pendiente. En estos momentos de continua en esta dirección y próximamente será expuesto en un trabajo de tesis doctoral de C.R. Erriquez. Los valores de los ratios hallados son expuestos en las tablas 3 y 4.

Tabla 3CERÂMICAS DE ESPECTROS MOSSBAUER FEITOS NO CBPF

4

CERÂMICAS	IDADE (TL - ANOS)	RATIO SUPERPARA MAGNÉTICO .- (Por computação)
ANANATUBA 78	3411 <sup>±</sup> 300	0.76
ANANATUBA 79	3063 <sup>±</sup> 275	0.66
MANGUEIRAS 69	3042 <sup>±</sup> 275	0.69
MARAJOARA 161	1730 <sup>±</sup> 275	0.50
MARAJOARA 160	~ 1200	0.42
MARAJOARA 162	928 <sup>±</sup> 90	0.26

Tabla 4CERÂMICAS DE ESPECTROS MOSSBAUER FEITOS EM PARIS

CERÂMICAS	IDADE (TL - ANOS)	RATIO SUPERPARA MAGNÉTICO .- (Por mlt. pesos )
ANANATUBA 33	~ 3000	0.67,
PIRATUBA 83	~ 500	0.25
PIRATUBA s/n.	~ 600	0.23

REFERENCIAS

- [1] Galvão E. - Exposições de Antropologia - Edição do Museu Emílio Goeldi - Belém do Pará - 1972.
- [2] Meggers B.J. y Evans C. - Archeological Investigations at the Mouth of the Amazon River - Bull. Bureau Am. Ethnol. nº 167 U.S. Government Printing Office - Washington 1957.
- [3] Kostikas A., Simopoulos A. y Gangas N. - Analysis of Archeological artifacts, in Applications of Mössbauer Spectroscopy - Vol. 1 (ed. R.L. Cohen) - Academic Press, New York.
- [4] Danon J., Enríquez C.R., Mattievich E. and Beltrão Maria da C.M.C. - 1976 - Mössbauer Study of Aging Effects in ancient Pottery from the Mouth of the Amazon River - J. Phys., Colloque C6-866.
- [5] Barbetti M.F., McElhinny M.W., Edwards D.J. and Schmidt P.W. - 1977 - Weathering Processes in Baked Sediments and their Effects on Archaeomagnetic Field Intensity Measurements - 1977 - Phys. Earth Planet. Int. 13, 346-354.
- [6] Sigalas I., Gangas N.H. and Danon J. - 1978 - Weathering model in Paleomagnetic Field Intensity Measurements on Ancient Fired Clay - Phys. Earth Plan. Int. - 16.
- [7] Kingery W.D. - 1974 - A Note on the Differential Thermal Analysis of Archaeological Ceramics - 1974 - Archaeometry, 16 (1).
- [8] Courtois Lillianne - Thèse - Université de Clermont-Ferrando - Francia - 1971.
- [9] Courtois Lillianne - Phénomènes de Régénération après de Cuisson de Certaines Céramiques Anciennes - C.R. Acad. Sc. Paris - 276 - 1973.
- [10] Grim R.E. and Bradkey W. - 1948 - Rehydration and Dehydration of the Clay Minerals - Amer. Min. 33.
- [11] Valladas H. - Thèse - Fac. Scien. Humaines de Paris I - 1976.
- [12] Courtois L., Coutinho Beltrão M. da C.M., Danon J., Reyss J.L., Valladas G., Simões M.F. y Valladas H. - Thermoluminescent Dating of Archaeological Pottery from the Marajó Island - Conferencia Internacional de Dosimetria por TL - São Paulo, Brasil - 1977.
- [13] Mackenzie R.C. (Editor) - The Differential Thermal Investigation of Clays - Miner. Society - London 1957.

- [14] Nagelschmidt G. - Tech. Commun. Bur. Soil Sci. - Mineralogy of Soil Colloids - Arpenden - nº 42.
- [15] Jackson e col. - Weathering Sequence of Layer Silicates - Proc. Soil Sci. Soc. Amer. 16, 3-6.
- [16] Laugham F.C. - Chemical Weathering of the Silicate Minerals - Am. Elsevier Publish - 1969.
- [17] Adda Y. y Philibert J. - La Diffusion dans les Solides - Presses Universitaires de France - Capítulos I y III - 1966.
- [18] Hendricks S.B. y Jefferson M.E. - Structure of Kaolin and Talc-Pyrophyllite Hydrates and their Bearing on Water Sorption of Clays - American Mineralogist - 23 - 1938.
- [19] Cousins D.R. y Dharmawardena K.G. - Use of Mössbauer Spectroscopy in the Study of Ancient Pottery - Nature 223.
- [20] Kostikas A., Simopoulos A. y Gangas N. - Mössbauer Spectroscopy of Mycenaean - Minoan Pottery - Int. Conf. on Mössbauer Spect. - Bendor - Francia - 1974.
- [21] Gangas N.H., Sigalas I., Moukarika A. - Is the History of an Ancient Pottery Ware Correlated with its Mössbauer Spectroscopy - 8th Intern. Conf. of Mössbauer Spectroscopy - Corfú-Grecia - 1976.
- [22] Cabrera N. y R.V. Coleman - Theory of Crystal Growth from the Vapor - 1 - The Art and Science of Growing Crystals - J.J. Gilman (Editor) - John Wiley & Sons - 1963.
- [23] Frank C.F. - Growth and Perfection of Crystals - John Wiley & Sons - 1958.