



UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS
Instituto de Ciências Exatas
Departamento de Química
Programa de Pós Graduação em Química



*Caracterização de Fragmentos Cerâmicos
de Terra Preta de Índio*

Jorge Almeida de Menezes

Manaus
2011



UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS
Instituto de Ciências Exatas
Departamento de Química
Programa de Pós Graduação em Química



*Caracterização de Fragmentos Cerâmicos
de Terra Preta de Índio*

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química como requisito parcial para a obtenção do Título de Mestre em Química. Área de concentração **Química Analítica**.

Jorge Almeida de Menezes

Orientador: Dr. Genilson Pereira Santana

Manaus
2011

Aos meus queridos pais *in memoriam*, que
sempre me incentivaram com muito amor e
carinho. Obrigado por tudo!

Em especial ao Prof. Dr. Genilson Pereira Santana, pela paciência durante todos esses anos; pelas palavras amigas nos momentos mais difíceis de minha vida; pelo profissionalismo que sempre cercou suas ações em todos os momentos. Pelas vastas discussões intelectuais diárias sobre diversos assuntos relevantes e pelo aprendizado em cada uma delas. Pelos ensinamentos no laboratório, nas dicas, discussões e interpretações em cada assunto abordado nas aulas e principalmente nas dicas durante o desenvolvimento de todo o trabalho... valeu!

Agradecimentos

À Deus, por me ensinar que Toda a perfeição, nesta vida, é mesclada de alguma imperfeição, e todas as nossas luzes são misturadas de sombras.

À minha esposa Luciana, que sempre com muito amor, carinho e dedicação me incentivou a continuar e a não desistir nunca. Obrigado Lu.

Ao meu primo Carlos Alberto, o “Betinho” que me deu o verdadeiro incentivo nas horas mais importantes de minha vida. Obrigado Beto!

À Universidade Federal do Amazonas e à Coordenação de Pós-Graduação em Química, pela oportunidade de realizar o curso de mestrado.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pelo apoio financeiro, através da bolsa concedida.

Finalmente, aos amigos de laboratório, Wamber, Pio, Marcondes, Alcinei, Merlotti, Erasmo, Paulo, Katiúscia, Andrea.

Resumo

A combinação da espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR), DRX e Espectroscopia Mössbauer tem um potencial considerável no estudo da química e transformação física que ocorrem nos artefatos cerâmicos, durante a queima. Amostras de fragmentos cerâmicos arqueológicos de sítios da região Amazônica foram coletados e submetidos a análises por Espectroscopia Mössbauer, Difractometria de Raios X, Espectroscopia Ramam e Infravermelho com Transformada de Fourier (IR-FT). Os resultados das análises da difração de raios X indicaram a presença nos extratos magnéticos, hematita, óxidos de ferro magnéticos e quartzo, sendo ainda detectada a presença de uma mistura isomórfica formada por óxidos de titânio. Os espectros dos extratos magnéticos a temperatura ambiente foram ajustados para dois sextetos e um dubleto. Os dubletos indicam a presença de hematita ou maghemita em estado superparamagnético ou a presença de Fe^{3+} em estrutura de silicatos. Os parâmetros Mössbauer obtidos para Água Limpa, Costa Conceição, Oriximina e Parintins revelaram a existência de maghemita (sexteto interno) e hematita (sexteto externo). Um sexteto interno para os fragmentos coletados em Iranduba apresentam valores de distribuição de campo típico de magnetita. Em todos os espectros os parâmetros relativos a dubletos são característicos de Fe^{3+} paramagnético. As curvas de distribuição de probabilidade de campo magnético das amostras de cerâmicas caracterizam-se por diferentes perfis, sendo que a distribuição de campo hiperfino apresenta máximo entre 490 e 512 T nos espectros Mössbauer. O máximo de probabilidade da distribuição de campo hiperfino existente nos espectros está presente na região de 512 Tesla associada a isômeros e a deslocamento quadrupolar. A distribuição do campo hiperfino variou consideravelmente na faixa 330-520 T. Dependendo do fragmento de cerâmica arqueológica são observados vários máximos de probabilidade.

Palavras chave: Mössbauer, Artefatos Cerâmicos, Óxidos de Ferro.

Abstract

The combination of spectroscopy and Fourier transform infrared (FT-IR), XRD and Mössbauer spectroscopy has considerable potential in studying the chemical and physical transformation that occur in ceramic bodies during firing. Ceramic fragment samples from archaeological sites in the Amazon region were collected and submitted to analysis by Mössbauer spectroscopy, X-ray diffraction, infrared spectroscopy and Ramam Fourier transform. The analysis results of X-ray diffraction indicated the presence in extracts magnetic, hematite, iron oxides and quartz, and also detected the presence of a mixture formed by isomorphous titanium oxides. The magnetic spectra of the extracts at room temperature were fitted to two sextets and a doublet. The doublets indicate the presence of hematite or maghemite in superparamagnetic state or the presence of Fe^{3+} in silicate structure. Mössbauer parameters obtained for Clean Water, Costa Conceicao, Oriximiná Parintins and revealed the existence of maghemite (inner sextet) and hematite (outer sextet). A sextet of procedure for the fragments collected in Iranduba present values of field distribution typical of magnetite. In all spectra the parameters of the doublets are characteristic of paramagnetic Fe^{3+} . The curves of probability distribution of the magnetic field of the ceramic samples are characterized by different profiles, the distribution of hyperfine field shows up between 490 and 512 T in the Mössbauer spectra. The maximum probability hyperfine field distribution existing in the spectra is present in the region of 512 Tesla associated with isomer shift and quadrupole. The distribution of hyperfine field varied considerably in the range 330-520 T. Depending on the piece of archaeological pottery are seen various maximum likelihood.

Sumário

1. Introdução.....	13
2. Objetivos.....	15
2.1 Geral	15
2.2 Específicos.....	15
3. Revisão Bibliográfica	16
3.1 Terra Preta de Indó e Cerâmicas Arqueológicas	16
3.2 Aspectos Químicos Mineralógicos de Fragmentos Cerâmicos de TPA.....	20
3.3 Técnicas Físicas no Estudo de Fragmentos Cerâmicos Arqueológicas.....	24
4. Materiais e Métodos	41
4.1 -Difração de Raios X.....	42
4.2- Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier.....	42
4.3 -Espectroscopia Mössbauer	42
4.4 – Espectroscopia Raman.....	42
6. Resultados e Discussão.....	43
7. Conclusão	54
8. Referências	55

Lista de Figuras

Figura 1 - Paisagem e perfil das TPA.....	18
Figura 2 - Localização de alguns sítios de TPA na Amazônia.....	19
Figura 3 - A evolução geoquímica de fragmentos de cerâmica.	22
Figura 4 - Esquema de transformações dos óxidos de ferro.....	23
Figura 5- Espectro Raman de pigmentos cerâmicos do sítio Wallace Ruim, Colorado.....	32
Figura 6 - Fragmentos cerâmicos arqueológicos investigados, DRX e FT-IR.....	33
Figura 7 - Espectros Mössbauer a temperatura ambiente de artefatos cerâmicos.....	36
Figura 8 - Espectros Mössbauer a (RT) e (4.2K) de artefatos cerâmicos.....	38
Figura 9 - Espectros Mössbauer a RT de artefatos cerâmicos chineses.	39
Figura 10 – Sítios e Artefatos cerâmicos arqueológicos.	41
Figura 11 - DRX da fração não magnética dos artefatos cerâmicos arqueológicos.	43
Figura 12 - Espectros Raman dos extratos magnéticos obtidos dos fragmentos de cerâmica arqueológicos.....	44
Figura 13 - Difratoogramas da fração magnética das amostras de cerâmicas.....	45
Figura 14 - Espectros Mössbauer a temperatura ambiente.....	47
Figura 15 – Máximos de probabilidades da distribuição de campo hiperfinos do sexto externo.	49
Figura 16 - Espectros Raman dos extratos magnéticos obtidos dos fragmentos de cerâmica arqueológicos.....	51
Figura 17- Espectros de Infravermelho da parte magnética dos artefatos cerâmicos.	52

Lista de Tabelas

Tabela 1 - Cronologia cerâmica da Amazônia Central.....	20
Tabela 2 - Composição química de fragmentos cerâmicos e materiais utilizados.	21
Tabela 3 - Mineralogia e origens de alguns artefatos cerâmicos arqueológicos.	30
Tabela 4 - Principais técnicas usadas no estudo de caracterização de argilominerais.	33
Tabela 5 - Parâmetros Mössbauer de alguns argilominerais a temperatura ambiente.....	35
Tabela 6 - Parâmetros Mössbauer de óxidos e hidróxidos de ferro.....	37
Tabela 7 – Parâmetros Mössbauer obtidos dos ajustes dos espectros	48

1. Introdução

Evidências arqueológicas de povos ceramistas se encontram entre as principais formas de sinalizar sítios arqueológicos pré-coloniais, ocupados preteritamente por diversos grupos culturais. Geralmente, cerâmicas arqueológicas (representadas por fragmentos cerâmicos arqueológicos e artefatos cerâmicos arqueológico) refletem comportamentos sociais, sendo, inclusive, fator delimitador na medida em que são as mulheres as principais fabricantes. Em um universo mitológico, as cerâmicas estão diretamente relacionadas aos cerimoniais e rituais, enfim representam as diversas etnias da cultura humana.

Como fonte de estudo, os fragmentos cerâmicos arqueológicos permitem a realização de análises biológica, química, físicas, dinâmica social/ambiental, cultural etc., dos povos antigos. Dentre as variáveis analisadas, encontram-se a escolha, seleção e organização do território para assentamento dos diversos povos. Particularmente no caso dos antigos povos ceramistas, os locais de coleta de argila, de confecção, de queima e de utilização eram fundamentais para a escolha dos seus assentamentos. Na Amazônia o registro desse processo de ocupação é representado pelas Terras Pretas de Índio (conhecidos como Terra Preta Arqueológica - TPA), que são classificados como Antrosolos, caracterizados por ter uma cor escura e abundância de fragmentos cerâmicos arqueológicos.

A ocorrência de TPA é ampla na Amazônia brasileira, Colômbia, Equador, Guiana, Peru e Venezuela, sendo comumente localizadas ao longo de rios e interflúvios, ocupando várzeas, elevações marginais adjacentes e terra firme. Dada a sua alta fertilidade, as TPA são freqüentemente procuradas na Amazônia brasileira para o cultivo de subsistência, tais como mandioca, banana, milho, mamão etc.

O potencial agrícola das TPA pode ser demonstrado e caracterizado pela quantidade de trabalhos publicados. Por outro lado, trabalhos relacionados com a composição químico-

mineralógica e significado arqueológico dos fragmentos cerâmicos arqueológicos de TPA ainda estão incipientes. Geralmente, as publicações tratam da identificação das fases mineralógicas utilizando difração de raios X, microscopia óptica tendo como objetivo demonstrar única e exclusivamente a presença de determinado mineral.

Nesse sentido, a espectroscopia Mössbauer é uma ferramenta importante na caracterização de fragmentos cerâmicos arqueológicos cujos parâmetros de interações hiperfinas (deslocamento isomérico, desdobramento quadrupolar e campo hiperfino) são capazes de mostrar as fases mineralógicas, razão entre $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$, estado de oxidação, cristalinidade e tamanho de partículas, caráter magnético do material, etc., o que permite mostrar outros detalhes químico-mineralógico dos fragmentos cerâmicos arqueológicos.

Por sua vez, a espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (IR-FT), é capaz de identificar grupos individuais: O-H, Si-OH, Al-O; etc., presentes em cristais, expressando a relação puramente empírica e qualitativa entre as espécies (RUSSEL e FRASSER, 1994).

Sendo assim, nesta dissertação apresenta-se um estudo físico-químico de artefatos cerâmicos arqueológicos, cujo objetivo é estudar as características físico-químicas utilizando combinação de técnicas físicas analíticas arqueológicas como difratometria de raios X (DRX), espectroscopias no infravermelho (IR-FT) e Raman com Transformada de Fourier e Mössbauer (EM) que apresentam um potencial considerável no estudo de caracterização de artefatos cerâmicos arqueológicos, gerando assim informações sobre estrutura, ligações e propriedades químicas dos argilominerais, bem como fases cristalinas, razão entre $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ e estado dos óxidos de ferro.

2. Objetivos

2.1 Geral

Caracterizar a estrutura cristalina dos óxidos de ferro presentes em fragmentos cerâmicos arqueológicos de TPA, como forma de estabelecer comparações do processo de produção desses artefatos arqueológicos, em cinco sítios arqueológicos situados na Região Amazônica.

2.2 Específicos

- Caracterizar a composição mineralógica dos fragmentos cerâmicos arqueológicos estudados, fração total e magnética.
- Identificar as propriedades magnéticas dos diferentes óxidos presentes nos fragmentos cerâmicos arqueológicos.
- Relacionar as características cristalinas dos óxidos de ferro com o sítio arqueológico de TPA.

3. Revisão Bibliográfica

3.1 Terra Preta de Índio e Cerâmicas Arqueológicas

Evidências arqueológicas indicam que atividades humanas antigas nos habitats amazônicos transformaram significativamente as paisagens na vizinhança dos assentamentos. Registro marcante são áreas de solo afetadas pelo homem pré-histórico, apresentando cor escura, restos de material arqueológico, fragmentos cerâmicos e artefatos líticos, com alto teor de Ca, Mg, Zn, Mn, P e C. Em função da *coloração escura* da camada superficial, tais solos são conhecidos como Terra Preta Arqueológica (TPA), Terra Preta de Índio (TPI) ou Terra Preta (TP), além de uma variante menos divulgada, a terra mulata (KERN e KÄMPFT, 1989).

As TPA correspondem a várias classes de solos, tais como Latossolos, Argissolos, Cambissolos, Plintossolos, Espodossolos e outros (EMBRAPA, 1999). Esses solos ocupam de 0,1 a 0,3% da Bacia Amazônica correspondendo a aproximadamente seis milhões de km² (SOMBROEK et al., 2003). O processo de formação das TPA compreende três vias principais:

- a) Atividades antrópicas não intencionais, desenvolvidas por assentamento ao longo prazo, com adições casuais de resíduos domésticos, conhecidas como modelo “lixreira”;
- b) Atividades antropogênicas intencionais, baseadas em cultivos intensivos em clareiras, com atividade agrícola, permanente ou semipermanente, de longa duração, baseada em recorrente remoção da vegetação e combustão incompleta de material orgânico, chamadas de modelo “agrícola”.
- c) Atividades antropogeomórficas intencionais, baseadas em construções de terra, edificação de aterros para assentamentos e sepultamentos, com cultivo em canteiros elevados, chamadas de modelo “construtor”.

A coloração escura da TPA se deve principalmente à presença de material orgânico decomposto (resíduos de peixes, conchas, caça, dejetos humanos), em parte na forma de carvão residual de fogueiras domésticas e da queima da vegetação para uso agrícola do solo. Conseqüentemente é bastante comum encontrar teores elevados de C orgânico, P, Ca e de Mg, entre outros compostos orgânicos. Por essa razão, as TPA são mais férteis que a maioria dos solos amazônicos naturais, geralmente ácidos e pobres em nutrientes (LIMA et al., 2002).

Das diversas teorias sobre a gênese das Terras Pretas (KÄMPF e KERN, 2005), atualmente está confirmado que se formaram por atividade humana relacionada a assentamentos e práticas agrícolas de indígenas pré-colombianos (NEVES, 2003). Esse processo humano antigo de formação do solo foi interrompido no início do período histórico com o avanço dos colonizadores europeus, e o rápido desaparecimento, por enfermidades, escravização e dispersão da população indígena (MORAN, 1990).

As TPA são encontradas geralmente próximas aos cursos de água, ocupando várzeas, elevações marginais adjacentes com extensão variando de um hectare, disseminadas em solos de terra firme ao longo de rios e interflúvio (Figura 1). São mais comuns em Latossolos Argissolos, estendendo-se através de grandes áreas em locais onde não ocorrem inundações periódicas (KERN et al., 2003). Sua posição topográfica permite boa visualização espacial e acesso aos recursos de diferentes ambientes (GERMAN, 2004).

A Figura 1 mostra, ainda, um número relativamente grande de fragmentos cerâmicos arqueológicos no perfil de TPA, o que para KÄMPF e KERN (2005) sustenta a teoria da existência de assentamentos humanos pré-históricos que ocuparam por longos períodos de tempo a região amazônica.

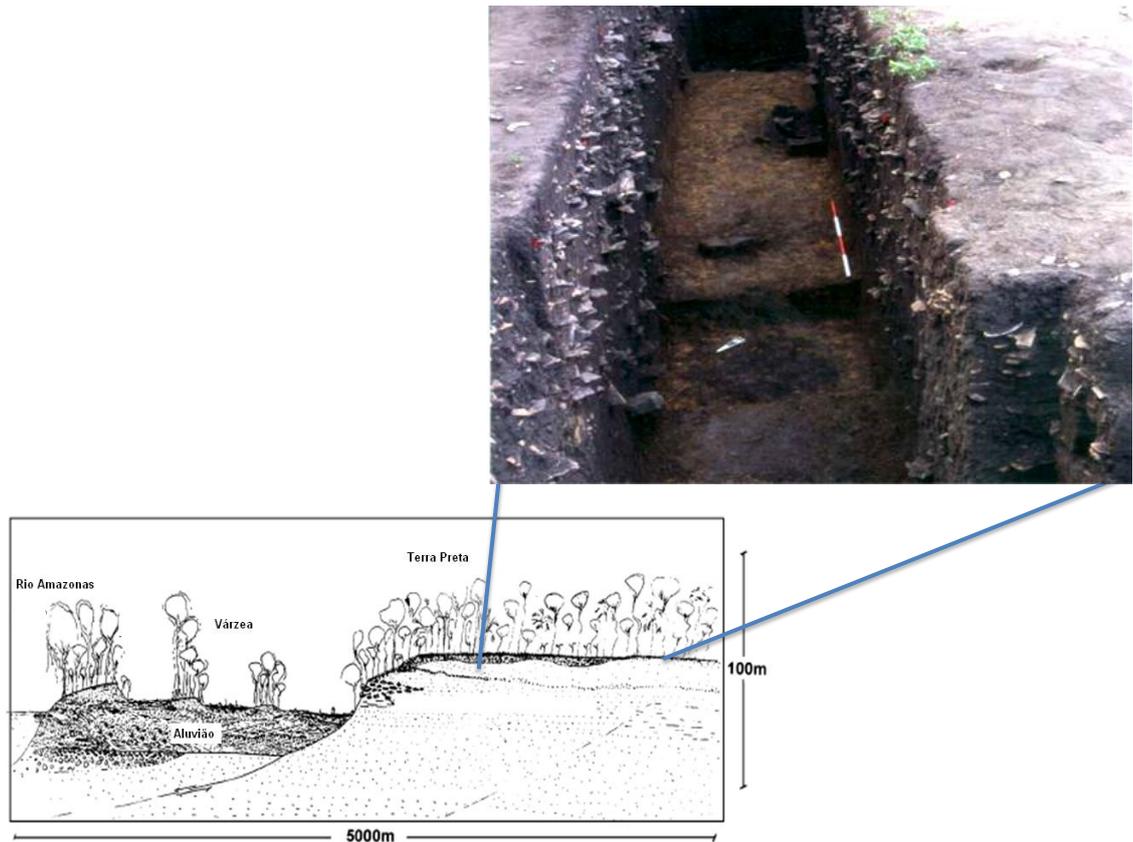


Figura 1 - Paisagem e perfil das TPA.
 Fonte: LIMA et al. (2002).

Durante milhares de anos, os grupos indígenas que ocuparam a Amazônia, desenvolveram técnicas de subsistência, manejando recursos florestais, utilizando-se do conhecimento para produzir utensílios domésticos (por exemplo, vasos e potes cerâmicos). A comprovação desse fato está na quantidade de fragmentos arqueológicos encontrados na TPA (Figura 2). Por causa disso, esses locais são geralmente denominados sítios arqueológicos cuja dimensão varia de menos de um hectare em terraços elevados paralelos a rios (DENEVAM, 2001) a 400 hectares (ROOSEVELT, 2000). Também são encontrados em floresta de terra firme, porém bem menores, normalmente com tamanho médio de 1,4 hectares.

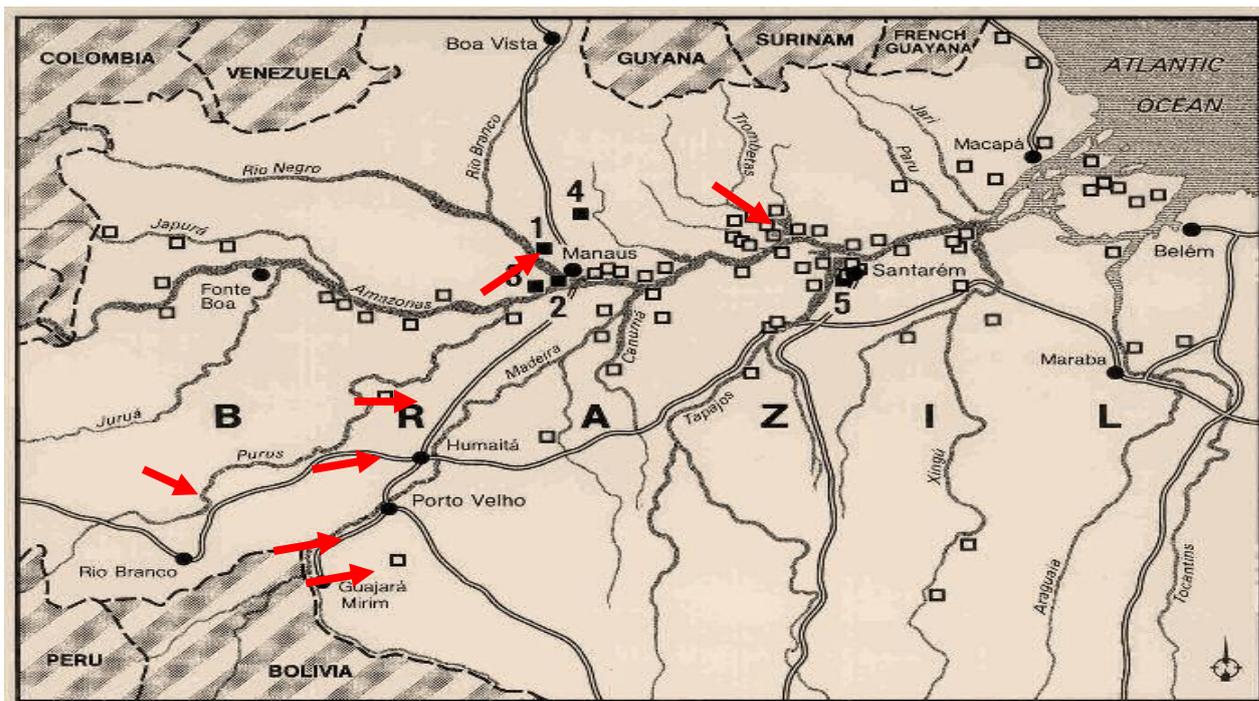


Figura 2 - Localização de alguns sítios de TPA na Amazônia.
Fonte: Glaser e William (2004).

A Amazônia Central foi um dos prováveis centros de origem e expansão da cultura da floresta tropical e da agricultura no continente Sul Americano, bem como um centro de dispersão inicial das populações ancestrais dos atuais falantes de línguas dos troncos Arawak e Tupi. O período inicial desse processo seria datado ao redor de 4000 AC, conforme antigos complexos cerâmicos no baixo Amazonas (sítios de Taperinha e Pedra Pintada, próximos à cidade de Santarém) identificados na década de 90 (LATHRAP e OLIVER, 1987).

Por apresentar diversas lacunas, a seqüência cronológica de cerâmica da região do baixo Amazonas não é bem conhecida. Esse fato impede o entendimento da relação entre as cerâmicas antigas do baixo Amazonas com as mais recentes, por exemplo, da Tradição Incisa com a Ponteada, que datam de períodos imediatamente anteriores ao século XVI DC (GOMES, 2002).

Mesmo com essa deficiência, é possível encontrar cerâmicas com diversas idades no baixo Amazonas: i) em cerca de 3.500 AC, nas áreas litorâneas próximas à foz do rio Amazonas foram identificadas por SIMÕES (1981) cerâmicas com formas simples, engobo

vermelho e tempero de conchas moídas, associadas a fase Mina; ii) em 1.500 DC ou até em épocas mais recentes surgiram as fases Aruã, Aristé e Maracá (GUAPINDAIA, 2001).

Na Amazônia Central, por sua vez, uma seqüência cronológica para as ocupações cerâmicas, baseada em datações radiocarbônicas e estudos estratigráficos de sítios arqueológicos multicomponenciais, foi proposta há quase quarenta anos por Peter Hilbert (1968). Essa cronologia é composta por quatro conjuntos cerâmicos distintos associados, respectivamente, conforme mostrado na Tabela 1.

Tabela 1 - Cronologia cerâmica da Amazônia Central

Fase	Tradição	Datas 14C
Itacoatiara	Incisa e Ponteadada	Sem datas
Guarita	Polícroma da Amazônia	Sem datas
Paredão	Borda Incisa	880 ± 70; 870 ± 70 DC
Manacapuru	Borda Incisa	425 ± 58 DC

Fonte: Hilbert (1968)

O surgimento das TPA é interpretado como um marcador cronológico e social, além de ser indicador do aumento da densidade demográfica e do estabelecimento de assentamentos sedentários ao longo da bacia Amazônica. Na Amazônia Central, tal fenômeno está inicialmente associado ao estabelecimento de ocupações com cerâmicas da fase Manacapuru.

3.2 Aspectos Químicos Mineralógicos de Fragmentos Cerâmicos de TPA

A composição mineralógica dos fragmentos cerâmicos encontrados em TPA é constituída pelos produtos da queima dos temperos (cauxi e cariapé), minerais de argila (geralmente caulinita com maior abundância), feldspatos (albita e microcline), hematita, maghemita, goethita, anatasio, amorfos de fosfato de alumínio, entre outros. A literatura mostra que a composição química encontrada nos fragmentos está intimamente ligada à combinação

dos materiais acima utilizada para confeccionar as cerâmicas, conforme mostrado na Tabela 2 (COSTA et al., 2004).

Tabela 2 - Composição química de fragmentos cerâmicos e materiais utilizados.

Composição mineralógica (ppm)	Cauixi	Cariapé	Areia
Quartzo	42.4	41.2	49.8
Caulinita	30.6	29.4	25.7
Maghemita	2.3	4.2	–
Hematita	4.3	8.2	4.4
Goethita	3.4	7.1	–
Anatásio	0.9	0.9	0.8

Fonte: Costa et al. (2004)

Ao longo dos anos, conforme mostrado na Figura 3, os componentes utilizados para a confecção de cerâmicas passam por processos de transformação químico-mineralógicos, conforme demonstrado pela desidroxilação parcial dos argilominerais e formação de óxidos de ferro (por exemplo, hematita, maghemita, magnetitas). Além do processo de queima, os componentes das cerâmicas foram submetidos a diversas situações cotidianas, como cozimentos diários (fogo e água fervente), conservação de alimentos (peixes, raízes, etc.), entre outros. Quimicamente o uso das cerâmicas representa a contaminação por minerais, como fosfatos, oxihidroxidos introduzindo, portanto, elementos, como Mg, Ca, Ba, Zn, Pb etc. Após diversos usos as cerâmicas são descartadas juntamente com muitos outros materiais orgânicos (vegetal e animal). Ao longo dos anos os artefatos cerâmicos arqueológicos são gradualmente, alterados quimico-mineralogicamente por agentes químicos e biológicos, além de serem intemperizados. Dessa forma, elementos químicos como P, Mg, Ba, Zn, Pb, etc, são

parcialmente absorvido nos artefatos cerâmicos arqueológicos, contribuindo para a formação de oxidróxidos de fosfatos e manganês em menor extensão.

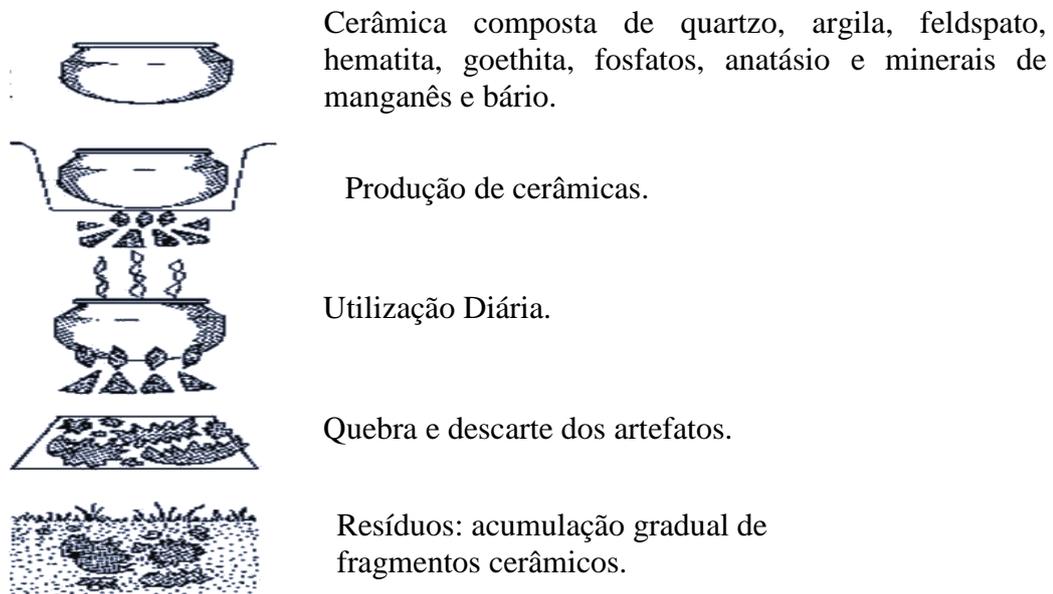


Figura 3 - A evolução geoquímica de fragmentos de cerâmica.

Fonte: Marcondes et al. (2004).

Durante os processos de queima da cerâmica, a fração composta pelo complexo de silicato e compostos de ferro agregados reagem ocasionando a transformação estrutural de vários componentes. Dentre os quais, os óxidos de ferro passam por diversos processos de transformação (Figura 4).

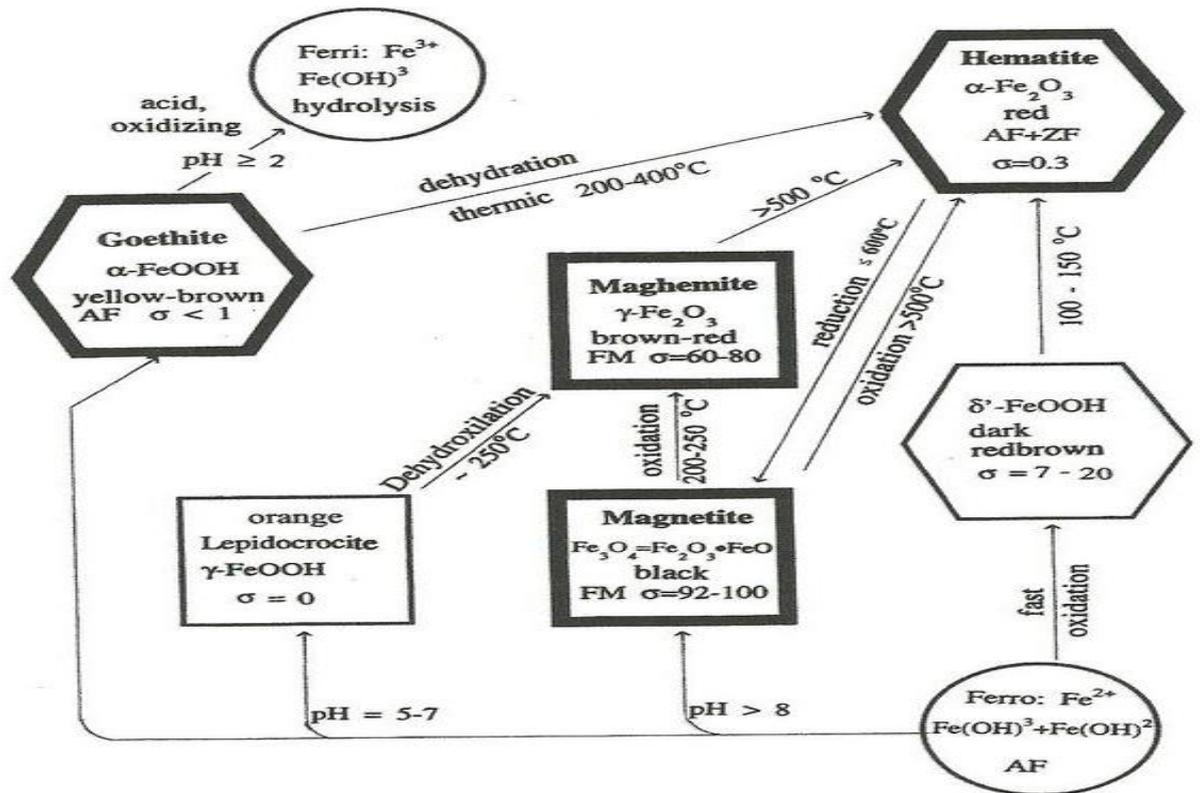


Figura 4 - Esquema de transformações dos óxidos de ferro.
Fonte: Van Klinken (2001).

Nota-se uma relação estreita (diretamente proporcional ou não) entre a temperatura e transformação dos óxidos de ferro, por exemplo magnetita, maghemita, hematita e goethita. Especificamente, a presença de magnetita e maghemita em material cerâmico possibilita a existência de propriedades magnéticas (VAN KLINKEN, 2001).

Durante o processo de queima da cerâmica os argilominerais apresentam também transformações múltiplas em suas estruturas cristalinas. A caulinita, por exemplo, perde a água adsorvida nas superfícies em temperaturas abaixo de 100 °C, desidratando-se, continuando até 518 °C, onde ocorre o processo de desidroxilação com perda de água interbasal, formação da metacaulinita (MURAD e WAGNER, 1994). Acima de 800 °C praticamente toda a água contida na caulinita é perdida, resultando na nucleação do argilomineral denominado de mulita (RICE, 1987).

3.3 Técnicas Físicas no Estudo de Fragmentos Cerâmicos Arqueológicas

O estudo de artefatos cerâmicos arqueológicos com técnicas químicas e físicas constitui área de pesquisa interdisciplinar importante, chamada de arqueometria. As informações obtidas auxiliam imensamente na elucidação da maneira como o homem antigo fazia uso do ambiente que o cercava, na elaboração de objetos necessários à sua vida cotidiana (cultivo de plantas, alimentação, rituais religiosos, etc.). Neste contexto, as medidas físicas contribuem significativamente para o entendimento de aspectos relevantes sobre as cerâmicas arqueológicas (matéria prima; metodologia de fabricação e existência de interconexão entre povos) e, conseqüentemente, o cotidiano de antigas civilizações. Dentre as técnicas físicas utilizadas, destacam-se difratometria de raios X (DRX), espectroscopias no infravermelho (IR-FT) e Raman com Transformada de Fourier e Mössbauer (EM).

A espectroscopia Raman utiliza luz visível de alta intensidade aplicada em uma amostra que normalmente é um laser. Sendo que a maior parte da luz que não é absorvida atravessa diretamente a amostra ou é espalhada elasticamente (espalhada sem mudança no comprimento de onda). Esse espalhamento é conhecido como espalhamento *Rayleigh* e não tem qualquer importância analítica. Uma parcela muito pequena sofre, no entanto, espalhamento inelástico (<0,001%), o que gera uma mudança de frequência na radiação, para comprimentos de onda maiores ou menores. Esse comportamento é conhecido como efeito *Raman*. Essa porcentagem muito pequena de luz que sofre espalhamento inelástico explica por que geralmente os lasers são usados como fonte de luz incidente. O processo de espalhamento inelástico envolve fótons que estão ou ganhando ou perdendo energia, e isso gera linhas *Stokes* ou *anti-Stokes*, respectivamente.

Esse efeito ocorre como resultado de uma interação entre os fótons incidentes e os níveis vibracionais, possivelmente rotacionais, das moléculas. A interação não pode ser descrita em termos de um simples processo de absorção, mas como uma transferência de parte da

energia do fóton incidente para a molécula ou parte da energia da molécula para um fóton incidente. Por essa razão podemos imaginar os fótons que emergem da amostra como sendo os mesmos fótons que compõem a radiação incidente.

Em alguns aspectos, o efeito Raman pode ser visto como um fenômeno que apresenta algumas semelhanças com os efeitos de fluorescência molecular, já que o efeito Raman também envolve a emissão de fótons após excitação por radiação incidente. Nesse caso, porém, parte da energia dos fótons incidentes é liberada por meio da excitação dos elétrons do estado fundamental para estados vibracionais mais elevados. A fluorescência deve envolver a absorção de radiação com a reemissão de fótons em outro comprimento de onda. Diferentemente, a radiação incidente não deve ser absorvida como efeito Raman mensurável.

A radiação Raman é medida a 90° da radiação incidente. Há vários tipos de instrumentos. Na figura 5 temos um esquema simplificado de instrumentação Raman. A radiação emitida é detectada por um monocromador e um fotômetro que registram o comprimento de onda correspondente ao comprimento de onda Raman.

O comprimento de onda da radiação Raman espalhada pode ser relacionado ao comprimento de onda da radiação incidente e ao deslocamento absorvido na radiação espalhada.

As linhas espectrais Raman surgem em decorrências de *transições Stokes ou anti-Stokes*. As linhas Stokes estão associadas a um deslocamento para uma frequência mais baixa que a da radiação incidente, isto é, a energia é retirada da amostra para excitar os elétrons para um nível mais energético. Diferentemente, as linhas *anti-Stokes* estão associadas à relaxação de elétrons a níveis menos energéticos; neste caso, a energia é transferida para os fótons à medida que atravessam a amostra. Em ambas as situações, a mudança na frequência da radiação incidente e transmitida é conhecida como *deslocamento Raman*.

Os efeitos Raman são observados se a molécula for polarizável, isto é, se o formato da molécula puder ser alterado sem a geração de um momento de dipolo. A absorção de radiação IV exige a criação de um momento de dipolo, portanto as moléculas que apresentam absorção na região do IV no espectro eletromagnético quase sempre deixarão de apresentar efeitos Raman e vice-versa.

A espectroscopia Raman só é aplicada na região visível do espectro eletromagnético. A frequência da radiação incidente não afeta o deslocamento Raman observado e, portanto, podemos utilizar qualquer frequência que não gere efeitos de absorção e/ou fluorescência que possam interferir nas medidas do efeito Raman. É importante observar que efeitos de fluorescência, quando presentes, provavelmente encobrirão a fraca radiação Raman. Antes do advento dos lasers, era comum utilizar lâmpadas de mercúrio de alta intensidade em conjunto com filtros de bandas para selecionar a linha de emissão em 435,8 nm. Atualmente, porém, os lasers oferecem fontes de luz de maior intensidade e altamente monocromáticas. Além disso, não custam caro e são práticos. Uma das fontes de luz mais utilizadas é o laser de hélio-neônio, que dá uma linha intensa em 632,8 nm, correspondente a uma luz vermelha, e cuja fluorescência é improvável. Esse comprimento de onda pode causar alguns problemas, pois as linhas Stokes serão observadas em comprimento de onda maior, e a sensibilidade da maioria dos tubos fotomultiplicação não vai além de 650 nm. Laser de argônio que produzem radiação em 488 nm costumam ser usados, embora seja necessária certa cautela, já que podem gerar fluorescência em algumas amostras.

A espectroscopia Raman deve ser vista principalmente como uma ferramenta analítica qualitativa, e não quantitativa. Particularmente, é útil na identificação estrutural e determinação da “impressão digital” de um analito, de modo semelhante à espectroscopia IV, embora se deva lembrar que compostos ativos no Raman podem não produzir um espectro no IV e vice-versa.

Amostras a serem analisadas por espectroscopia Raman normalmente exigem uma cuidadosa filtração ou centrifugação para remover quaisquer partículas suspensas que aumentariam os efeitos de espalhamento Rayleigh. Também é muito importante assegurar que misturas de amostras não contenham compostos capazes de fluorescer, pois, qualquer tipo de fluorescência, na maioria dos casos, pode suprimir os efeitos Raman.

A espectroscopia Mossbauer é uma técnica não destrutiva que utiliza a absorção ressonante da radiação γ sem recuo. É de larga aplicação no estudo de minerais, principalmente dos que contém ferro em sua estrutura, como componente principal ou como substituinte isomórfico. Desde a sua descoberta a espectroscopia Mossbauer vem sendo utilizada na caracterização de artefatos cerâmicos arqueológicos para:

- a. Identificar fases mineralógicas;
- b. Caracterizar o estado de oxidação do ferro (Fe^{3+} ou Fe^{2+})
- c. Determinar a coordenação dos átomos de ferro (octaédrico, tetraédrico, plana, etc.) e a natureza das distorções dos sítios simétricos;
- d. Verificar o grau de intemperismo e a formação de minerais;
- e. Verificar a variação estrutural, identificada pelo desdobramento quadrupolar;
- f. Estimar a razão $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$;
- g. Estudar a cristalinidade e o tamanho das partículas;
- h. Determinar o caráter magnético de um composto;

A caracterização dos minerais por espectroscopia Mossbauer é feita através de parâmetros de interações hiperfinas, medidas no núcleo do ^{57}Fe (deslocamento isomérico, desdobramento quadrupolar e campo hiperfino), fração de recuo e largura de linha (MITRA, 1992).

O espectro Mossbauer de óxidos de ferro tais como hematita, maguemita, magnetita, goethita, etc, quando bem cristalizados, é caracterizado pelo desdobramento Zeeman, com espectros

constituídos de seis linhas. Os valores de campos magnéticos efetivos internos (campos hiperfino) são bastante distintos para os diferentes compostos a uma temperatura. Os valores de deslocamento isomérico em relação ao α -ferro e desdobramento quadrupolar não são normalmente utilizados para a identificação dos óxidos de ferro, em situação em que estes se apresentam usualmente com estado de oxidação 3+, com exceção do Fe_3O_4 , que possui ainda o Fe^{2+} em sua estrutura de estado de spin alto.

A espectroscopia Mössbauer é uma técnica de fluorescência que utiliza radiação γ . Está associada a processos ainda mais energéticos que ocorrem após a excitação e relaxação em níveis de energia intranucleares, e não eletrônicos.

Os espectros Mössbauer produzem linhas muito bem definidas. O ferro é o elemento mais estudado, pois os níveis energéticos nucleares de um de seus isótopos, ^{57}Co radioativo é usado como fonte de radiação γ para excitar o ^{57}Fe a um nível energético metaestável, com energia de aproximadamente 14,4 keV acima do estado fundamental. Os raios γ emitidos durante a relaxação para o estado fundamental geram os espectros Mössbauer característicos de um determinado nuclídeo. No caso do ferro, o nuclídeo é o ^{57}Fe , e não o ^{55}Fe , que é mais comum. E mesmo a abundância natural de 2,2% do ^{57}Fe é suficiente para permitir uma análise. O elemento a ser analisado não precisa estar na forma elementar, mas pode ser um composto. Diferentes estados químicos podem gerar deslocamentos químicos, e esses devem ser identificados para que o espectro seja interpretado corretamente. Deslocamentos químicos ocorrem como consequência de alterações mínimas nos níveis energéticos do núcleo após a reação química e a formação de compostos.

Como as linhas do espectro Mössbauer são muito estreitas, pequenas alterações nos estados energéticos nucleares podem gerar deslocamentos químicos tanto na absorção característica de raios γ quanto na subsequente emissão do espectro Mössbauer. Esses problemas são resolvidos com a mudança de posição do emissor da radiação incidente em

relação à amostra que contém o analito e com a utilização do efeito Doppler para a excitação da amostra. Tendo em vista o deslocamento de frequência, a amostra e a fonte de radiação incidente devem ser movimentadas em velocidades da ordem de alguns milímetros por segundo, o que não é difícil. Os espectrofotômetros são, portanto, elaborados para permitir o movimento da fonte de radiação com uma aceleração contante em relação à amostra. Assim, várias velocidades podem ser utilizadas para assegurar que sejam registradas tanto a absorção inicial quanto a subsequente emissão de raios γ .

Os espectros geralmente são expressos como função da velocidade da fonte de radiação em relação a amostra em m/s. Os picos são registrados como uma diminuição na transmissão e, por isso, apontam para baixo de acordo com a convenção normalmente adotada. O espectro quase sempre consiste em um ou dois picos devido à diferença dos principais estados energéticos, os quais geralmente apresentam um desdobramento hiperfino provocado pelos campos elétricos e magnéticos que existem no núcleo. O ^{57}Fe , gera seis linhas originadas de dois níveis energéticos principais $I=1/2$ e $I=3/2$, e cada um deles desdobram-se em um tripleto.

A espectroscopia Mossbauer é usada para analisar qualquer amostra que contenha o elemento apropriado, e pode fornecer informação adicional sobre a estrutura cristalina e os estados de valência dos compostos onde se encontram os elementos. A espectroscopia Mössbauer pode somente ser usada para analisar amostras que contenham um número relativamente pequeno de elementos, e a maior parte das aplicações baseia-se na detecção de ^{57}Fe , ^{61}Ni e ^{119}Sn . Embora existam vários outros elementos que geram o efeito Mössbauer, fica-se na dependência dos isótopos, cuja ocorrência natural é tao pequena que deixa de ser útil para a análise de rotina.

Essas técnicas, geralmente, são usadas para i) determinar os procedimentos utilizados na confecção das cerâmicas; ii) identificar as fases cristalinas; iii) correlacionar a massa cerâmica com as eventuais matérias-primas utilizadas e iv) estabelecer temperatura de queima da peça

cerâmica. Quando utilizadas conjuntamente são capazes de subsidiar aspectos importantes das diversas substâncias que faziam parte do cotidiano de povos antigos, possibilitando conclusões importantes, como entendimento das tecnologias antigas de produção de artefatos cerâmicos arqueológicos (FELIU, 2004; BERTOLINO, 2003).

Dentre as várias técnicas de caracterização de materiais, a técnica de DRX é a mais indicada para identificar as fases cristalinas e suas transformações durante a queima para a produção de artefatos cerâmicos arqueológicos. Isto é possível porque na maior parte dos sólidos, os átomos se ordenam em planos cristalinos separados entre si por distâncias da mesma ordem de grandeza dos comprimentos de onda dos raios X. Dentre as vantagens desta técnica, destacam-se sua simplicidade, rapidez e confiabilidade dos resultados obtidos, possibilidade de análise de materiais compostos por uma mistura de fases e análise quantitativa (ALBERS et al., 2002).

Em arqueometria a DRX tem sido utilizada, especialmente, em análises de argilominerais, minerais aditivos e os produtos de transformações presentes na pasta cerâmica dos artefatos cerâmicos arqueológicos (STANJET e HAUSLER, 2004, SANTOS, 2007). Os estudos de DRX sobre a mineralogia de artefatos cerâmicos arqueológicos realizados em diversas regiões (Tabela 3) demonstram a importância da técnica no estudo desses artefatos.

Tabela 3 - Mineralogia e origens de alguns artefatos cerâmicos arqueológicos.

Mineralogia de Artefatos Cerâmicos Arqueológicos	Origem	Referência
Quartzo, feldspato, plagioclásico, filossilicato, hematita, clorita, esmectita.	Beira-alta- Portugal	Cardoso et al., 2005
Quartzo, plagioclásico, micas	Abdera Grécia	Papadopoulou et al., 2006
Quartzo, anortita, albita, ortoglásio, caulinita, goethita	Tamilnadu Índia	Venkatachalapathy et al., 2008
Clorita, silicatos, mica, kaolinite, calcita, dolomite, quartzo, feldspars	Bavaria Alemanha	Gebhard et al., 2004

Mica, Clorite, Amphiboles	Huaca Sialuoe Peru	I. Shimada et. al., 2003
Quartzo	San Luis potosi México	D. Tenório et. al, 2000.
Feldspato, quartzo, mica, caulinita, anfíbolito	Batán Grande Peru	U. Wagner et al., 1999
Caulinita, illita, vermiculita, quartzo, hornblenda, plagioclásio	Bátan Grande Peru	U. Wagner et al., 1997

A qualidade da interpretação das informações obtidas na DRX depende do uso conjunto de outras técnicas consideradas complementares. Neste sentido, as espectroscopias moleculares vibracionais e complementares entre si infravermelho e Raman com transformada de Fourier, principalmente a micro-Raman, é importante para o entendimento das diversas características da estrutura dos minerais, como quartzo, feldspato, carbonatos e óxidos de ferro, que compõem os fragmentos cerâmicos arqueológicos. O seu uso se revelou fundamental também para entender as culturas antigas, história da arte (ZOPPI et al, 2002).

A espectroscopia Raman vem contribuindo de forma significativa para o entendimento tanto de fenômenos relacionadas a contextos da pré-história humana, possibilitando a investigação da natureza química substâncias inorgânicas e orgânicas, contidas em manuscritos, arquitetura decorativa, conservação e autenticação de estudos, etc. Ela é amplamente usada principalmente para investigações analíticas de pigmentos cerâmicos e artefatos cerâmicos arqueológicos. Os seus resultados possibilitam estudar a estrutura de óxidos de ferro, por exemplo, magnetita (banda em 672 cm^{-1}), ou mesmo confirma a presença de carbono pirogênico (bandas 1584 e 1341 cm^{-1}). No estudo realizado em pigmentos cerâmicos ancestrais de Puebloan, provenientes do sítio arqueológico de Wallace Ruim (Colorado – USA), espectro mostrado na Figura 5, essas informações foram fundamentais para a caracterização das substâncias presentes (GREGORY e ROBIN, 2004).

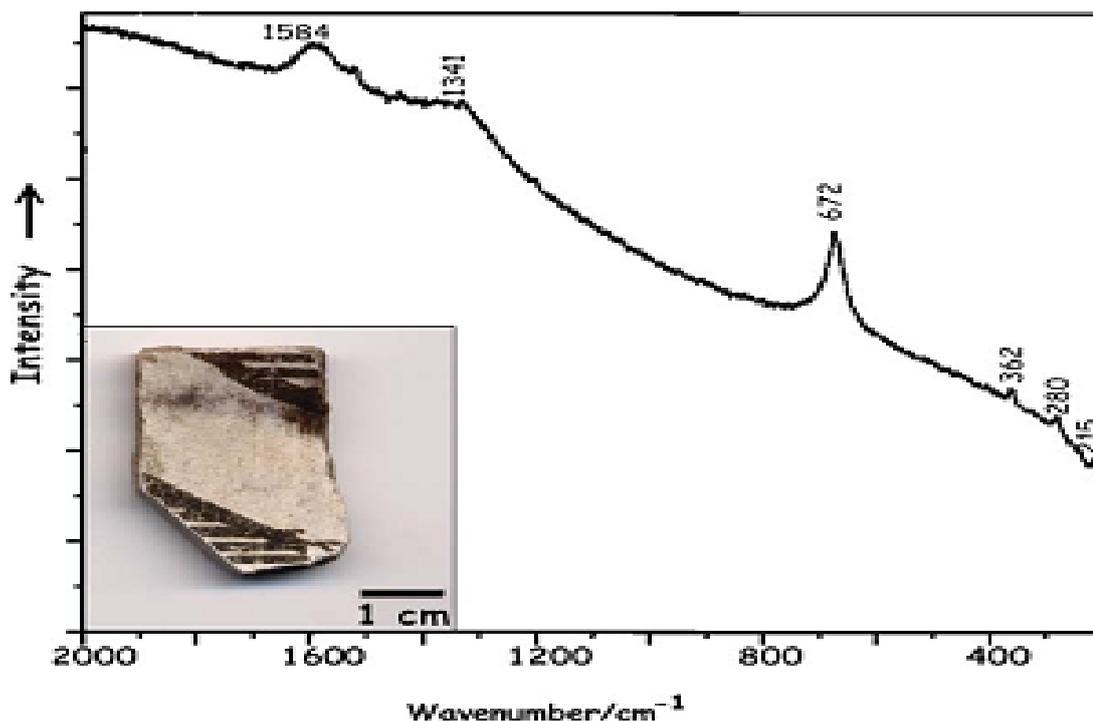


Figura 5- Espectro Raman de pigmentos cerâmicos do sítio Wallace Ruim, Colorado.
 Fonte: Gregory e Robin (2004).

Quando a FT-IR e microscopia Raman são utilizadas juntas possibilitam, além da identificação da composição mineralógica, auxiliar no entendimento sobre temperatura de aquecimento de artefatos cerâmicos arqueológicos. Sevim et al. (2008), mostram que os artefatos cerâmicos arqueológicos proveniente do sítio Ainoz, na Turquia, foram aquecidos a uma temperatura abaixo de 800 °C em atmosfera oxidante, e a presença de aluminossilicatos, quartzo e calcita (Figura 6).



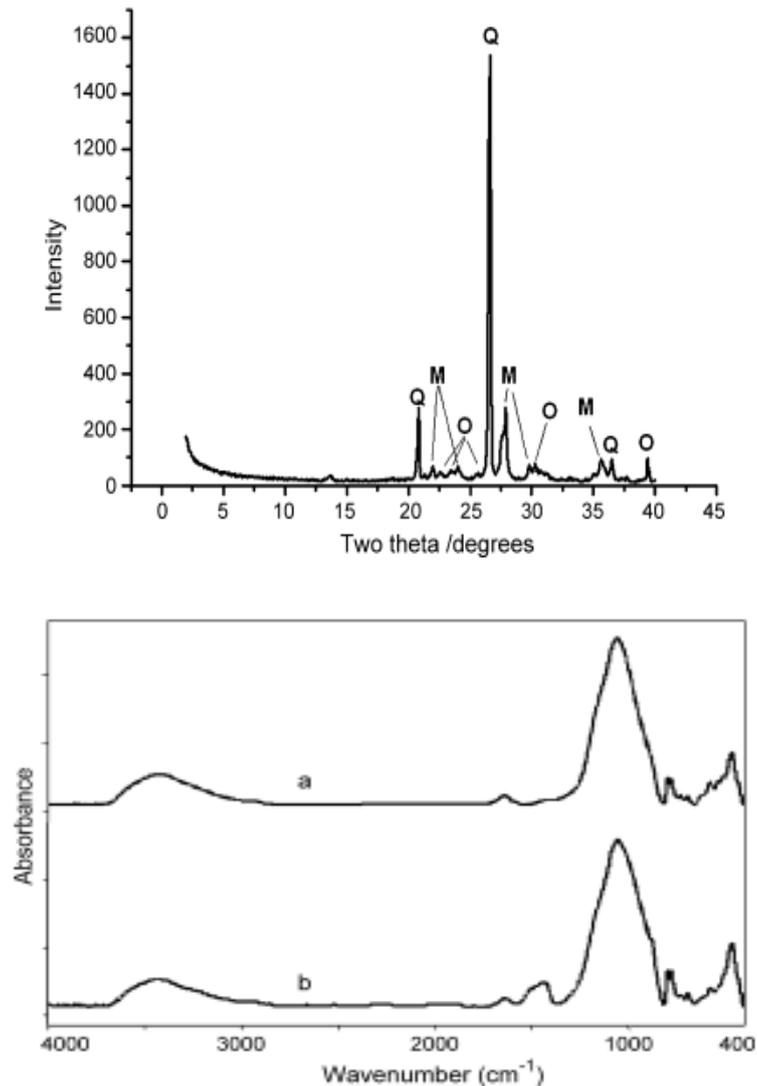


Figura 6 - Fragmentos cerâmicos arqueológicos investigados, DRX e FT-IR.
Fonte: Sevim et. al. (2008).

A Tabela 4 mostra alguns exemplos da caracterização de cerâmicas e artefatos arqueológicos em que a presença de diversas fases cristalinas e amorfas são estudados. Destacam-se os estudos relacionados à tecnologia de manufatura, tipo de material, preparo da pasta do material, decoração etc.

Tabela 4 - Principais técnicas usadas no estudo de caracterização de argilominerais.

Técnicas	Material e Origem	Mineralogia	Referências
FT-IR	Cerâmicas arqueológicas Poira - Itália	Quartzo, anorthite, feldspato, muscovita, calcita e diopsita	G. Barone et. al, 2011
DRX FT-IR	Cerâmicas arqueológicas Stari - Servia	Quartzo, muscovita, illita, anortita; ortoclásio, albita, diopsita, calcita, hematita	Ljiljana et. al, 2011
DRX FT-IR	Cerâmicas arqueológicas	Quartzo, gipsita, calcita, silvita, apatita	E. RIBECHINI et. al, 2009

Florença - Itália			
FT-IR	Fragmentos Cerâmicos Milasso e Messina Itália	Quartzo, feldspato, plagioclasio, muscovita, argila, Illita, ortoclásio	D. Barilaro et.al, 2008
FT-IR	Cerâmicas arqueológicas Tamilnadu Índia	Hematita, magnetita, maghemita	G. Velraj et. al, 2009
SEM DRX Raman	Artefatos Dorylaion Turquia	Hematita, magnetita, maghemita SiO ₂ , Al ₂ O ₃ , Fe ₂ O ₃ , MgO, Na ₂ O, K ₂ O CaO, TiO	Ali Issi et. al, 2011
FT- IR Raman EDXRF DRX	Cerâmicas arqueológicas Enez Turquia	Gibsita, albita, microclina, ortoclasio illita, caulinita, calcita, hematita, magnetita	Sevim Akyuz et. al, 2008
Raman DRX	Objetos arqueológicos Silesia Polônia	Quartzo, feldspato, biotita	Barbara et. al, 2008
Raman FT- IR	Fragmentos cerâmicos Enez - Turquia	Quartzo, hematita, magnetita,	Akyuz et. al, 2007
XRF DRX FT-IR Raman	Cerâmicas arqueológicas Makahane Africa	Caulinita, illita, feldspato, quartzo, hematita, montmorilonita, silicato	Legodi e de Waal, 2007

A EM é uma técnica não destrutiva que utiliza a absorção ressonante da radiação γ sem recuo. Os estudos em arqueologia de cerâmicas foram inicialmente sugeridos em 1969 por Cousins e Drarmawardena. As informações obtidas permite reconstruir, por exemplo, a temperatura de queima na produção de artefatos cerâmicos arqueológicos, além de sugerir quais são as matérias-primas usadas. Como todos os artefatos cerâmicos arqueológicos tem como matéria-prima principal as argilas, a EM tem sua base de investigação no efeito de absorção da radiação γ do ^{57}Fe ; uma vez que cerca de 1 a 10% de ferro fazem parte da estrutura dos argilominerais. Mesmo em pequena quantidade, as transformações químicas do ferro são múltiplas durante a queima. O seu estado de oxidação muda de divalente para trivalente e vice-versa dependendo das condições de queima de materiais contidos nas cerâmicas.

O Fe^{3+} octaédrico e tetraédrico pode também ser facilmente distinguido na EM por seus deslocamentos isoméricos e desdobramento quadrupolar. A (Tabela 5) mostra os valores de deslocamento isomérico quadrupolar de Fe^{3+} e Fe^{2+} para alguns minerais comumente encontrados em artefatos cerâmicos arqueológicos. Existem várias razões possíveis para explicar a diferenciação, como rede de ânion das camadas octaédricas consiste não somente de íons O^{2-} , mas também contém grupos OH^- . Os íons octaédricos ao redor do íon metálico estão, portanto, geralmente composto de quatro O^{2-} e dois OH^- ligantes, em configuração *cis* ou *trans*.

Tabela 5 - Parâmetros Mössbauer de alguns argilominerais a temperatura ambiente.

Argilomineral	Espécie	Q (mm/s)	IS (mm/s)	A(%)
Caulinita	${}^{\text{VI}}\text{Fe}^{3+}$	0,51	0,24	60–100
	${}^{\text{VI}}\text{Fe}^{2+}$	2,6	1,0	0–40
Clorita	${}^{\text{VI}}\text{Fe}^{2+}$	2,66	1,05	70–80
	${}^{\text{VI}}\text{Fe}^{2+}$	2,38	1,02	10–22
	${}^{\text{VI}}\text{Fe}^{3+}$	0,65	0,21	8–11
Ilita	${}^{\text{VI}}\text{Fe}^{2+}$	0,59	0,24	60-100
Montmorilonita	${}^{\text{VI}}\text{Fe}^{3+}$	2,78	1,03	0–40
	${}^{\text{VI}}\text{Fe}^{2+}$	0,60	0,24	90–100
		2,69	1,01	0–10

Fonte: Wagner (2004)

Shimada et al. (2003), por exemplo, ao comparar espectros Mössbauer à temperatura ambiente de fragmentos cerâmicos de sítos arqueológicos localizados em Huaca Sialupe, Peru, conseguiu evidenciar tais transformações químicas durante todo o processo de queima. Os espectros EM são caracterizados por ter deslocamentos isoméricos e desdobramentos quadrupolares indicando diferentes estados de oxidação do Ferro (Figura 7).

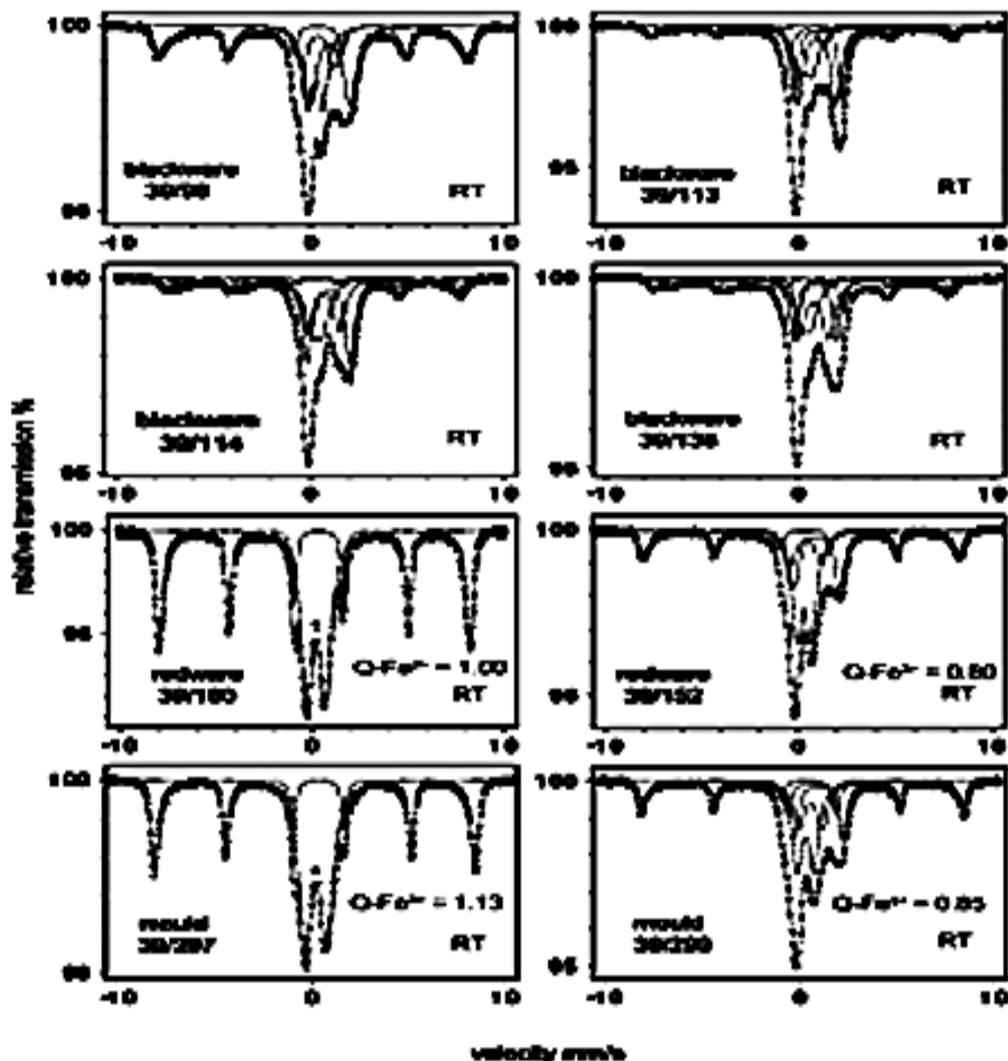


Figura 7 - Espectros Mössbauer a temperatura ambiente de artefatos cerâmicos.
 Fonte: Shimada et al. (2003).

Durante a queima dos artefatos cerâmicos arqueológicos podem ocorrer: i) rehidroxilação da estrutura das camadas desidroxiladas dos minerais de argila, desde que suas estruturas não entrem em colapso, e ii) atrito das partículas que reduzem seu tamanho e consequentemente surge o estado superparamagnético. No espectro Mössbauer da Figura 7 o superparamagnetismo está representado pelo dubleto paramagnético central, que tem sua área reduzida com aumento da cristalinidade.

No caso das hematitas, por exemplo, partículas de tamanho médio pequeno são frequentemente encontradas nos artefatos cerâmicos arqueológicos (KÜNDIG et al., 1966). A presença dessas partículas faz com que a estrutura hiperfina magnética da hematita entre em colapso, muito embora o material permaneça magneticamente ordenado. Quando a taxa das

reorientações é superior ao tempo de precessão de Larmor dos núcleos em campo hiperfino, ocorre desaparecimento dos campos hiperfinos e o desdobramento magnético hiperfino dos espectros Mössbauer entram e colapso e observa-se apenas um quadrupolo. Para o ferro trivalente, a taxa de relaxamento as quais o colapso ocorre são da ordem de 10^9 s^{-1} .

Portanto, as conclusões que podem ser extraídas a partir dos espectros Mössbauer, nem sempre são inequívocas. Um espectro pode ser simples (padrão primário), refletindo apenas um único ambiente/espécies, mas geralmente o espectro é complexo consistindo de uma série de subespectros correspondentes as fases mineralógicas que compõem os artefatos cerâmicos. Neste contexto é comum espectros Mössbauer de artefatos cerâmicos ser resultado das absorções da radiação γ relativas aos argilominerais, óxidos e oxihidróxidos de ferro. Os óxidos de ferro e oxihidróxidos encontrados em cerâmicas, são principalmente hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), goethita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) e, mais raramente ferridrita ($\text{Fe}_5\text{O}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), magnetita (Fe_3O_4) e maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) são raros em solos, incluindo os oxihidroxidos ($\beta\text{-FeOOH}$) e lepidocrocito ($\gamma\text{-FeOOH}$), cujos parâmetros Mössbauer são mostrados na Tabela 6. Essa situação observada por Gebhard et al. (2004), em estudos em artefatos cerâmicos de sítios arqueológicos da Bavaria mostram espectros com valores de 0.63 mm/s para desdobramento quadrupolar característicos de Fe^{3+} e menores valores indicando a presença de ferro estrutural em argilominerais, óxidos e oxihidróxidos (Figura 8).

Tabela 6 - Parâmetros Mössbauer de óxidos e hidróxidos de ferro

Composto	Posição	Medida	δ/mms^{-1}	Δ/mms^{-1}	B/T
$\alpha\text{-FeOOH}$	-	0	-	-	51,0
	-	80	-	-	50,0
	-	300	+0,40	-	36,7
$\beta\text{-FeOOH}$	-	80	+0,47	0.11	47.6
	-	300	+0,38	0.53	-
	-		+0.39	0.88	-
$\delta\text{-FeOOH}$	-	80	-	-	52.5
	-	300	+0.35	0.60	-
	-				-
$\gamma\text{-FeOOH}$	-	77	+0.52	-	-
	-	295	+0.38	0.60	-

Fe(OH)₂	-	95	+1,36	3,13	-
	-	-			
Fe(OH)₃	-	300	+0,37	0,51	-
	-		+0,37	+0,85	-
Fe(OH)₃_nH₂O	-	300	+0,37	0,64	-
FeO	-	295	+0,93	0,8	-
Fe₃O₄	Fe ³⁺ (tet)	298	+0,27	0,01	49,3
		77	+0,44	0	51,4
		4,2	+0,04	-0,06	51,6
	Fe ^{2+/3+} (oct)	298	+0,67	0,04	46,0
		77	+0,94	+0,76	49,9
Fe_{2-x}O₄	Fe ^{2+/3+} (oct)	300	+0,39	0,11	50,3
	Fe ³⁺ (tet)	300	+0,78	0,28	46,5
α-Fe₂O₃	-	296	+0,39	+0,24	51,5
		83	-	-0,06	54,2
γ-Fe₂O₃	-	300	+0,43	0,06	50,6

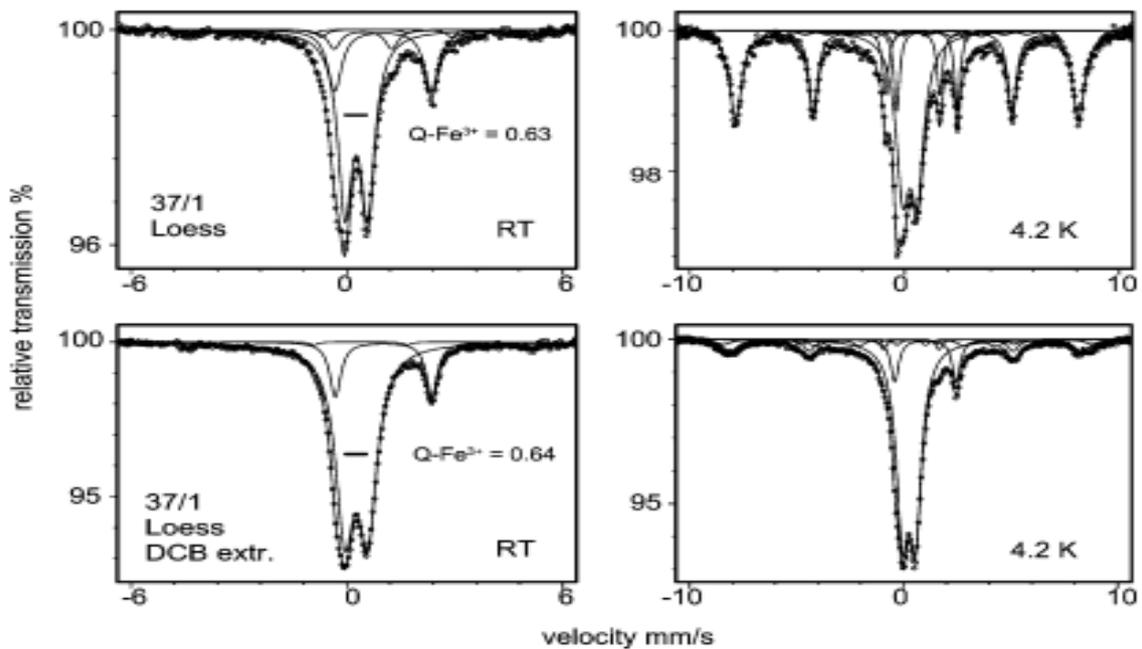


Figura 8 - Espectros Mössbauer a (RT) e (4.2K) de artefatos cerâmicos.
Fonte: Gebhard et al. (2004).

Efeitos Mössbauer semelhantes foram também observados em estudos efetuados em artefatos cerâmicos arqueológicos na China, segundo Yuanfu e Hongbo (2003) em todas as amostras analisadas os espectros gerados foram efetuados à temperatura ambiente (RT) com predominância de Fe^{3+} nas amostras analisadas, conforme (Figura 9).

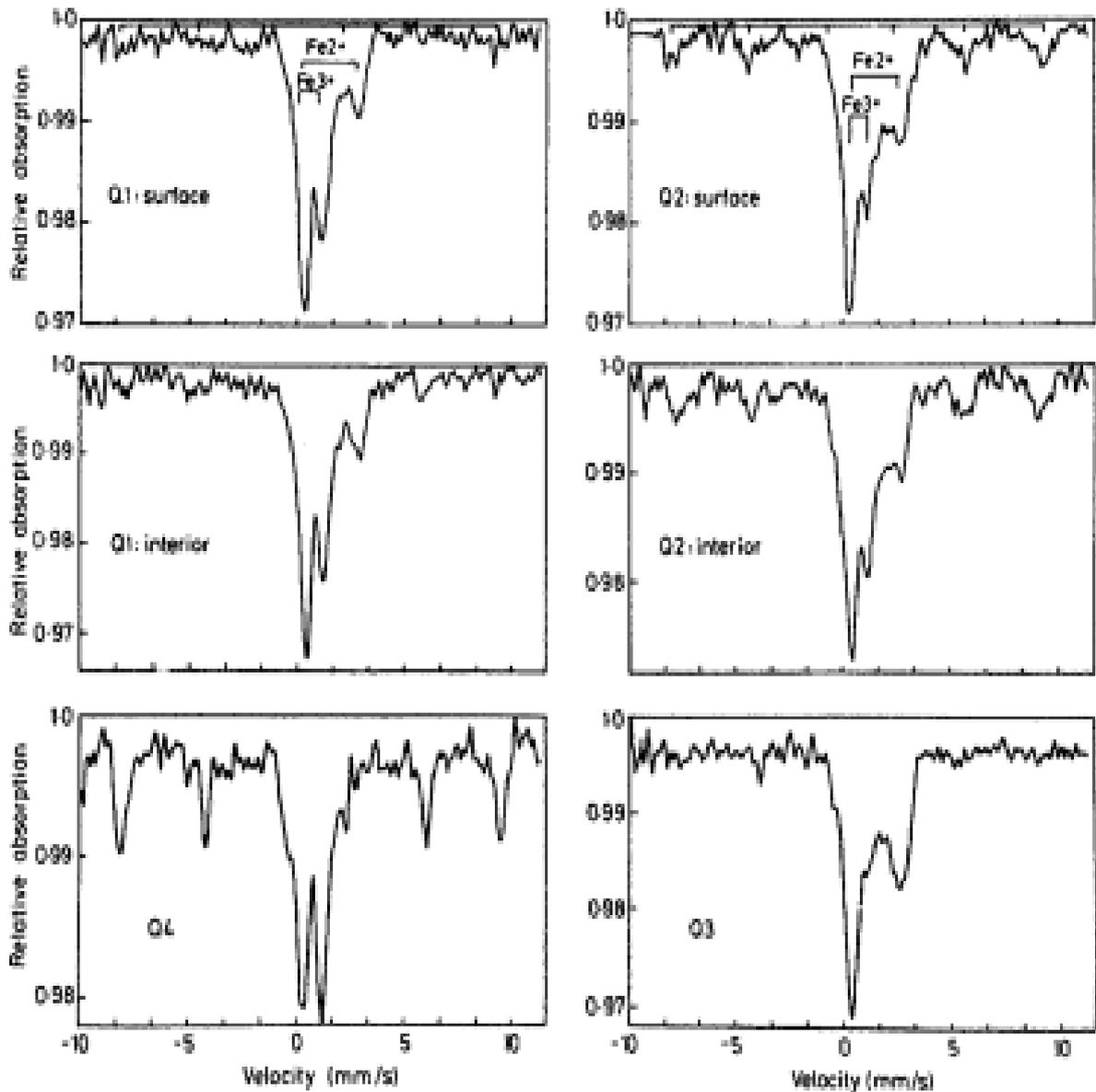


Figura 9 - Espectros Mössbauer a RT de artefatos cerâmicos chineses.

Fonte: Yuanfu e Huang (2003).

Na prática da espectroscopia Mössbauer, os parâmetros Mössbauer são determinados pela avaliação computadorizada dos espectros. Os parâmetros Mössbauer são derivados a partir dos parâmetros de pico (parâmetros de linha de base, a posição de pico, largura do pico, área do

pico/altura), através do processo de adaptação. Como alternativa a distribuição de certos parâmetros Mössbauer (WINDOW, 1971; HESSE e RUBARTSCH, 1974) ou a distribuição conjunta de vários parâmetros Mössbauer (RANCOURT, 1994) são diretamente derivados do espectro.

Portanto, tais técnicas analíticas arqueológicas usadas em conjunto para caracterização de argilominerais em artefatos cerâmicos arqueológicos, apresentam excelentes características analíticas possibilitando assim investigações sobre estruturas, propriedades químicas, fases cristalinas, estado dos óxidos e oxihidróxidos de ferro e razão entre $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$.

4. Materiais e Métodos

Fragmentos de artefatos cerâmicos arqueológicos dos sítios de Iranduba, Manaus, Itacoatiara (Amazonas) e Trombeta (Pará) foram coletados na profundidade 00-20 cm (Figura 10). Os artefatos medindo aproximadamente 1 a 10 cm demonstrando oxidação incompleta foram selecionados de cada sítio (~10 pedaços) para o desenvolvimento deste estudo. Os fragmentos selecionados foram triturado e o pó obtido submetidos à separação magnética com auxílio de imã do tipo autofalante. Tanto a porção magnética e não magnética foram submetidas à difração de raios X, espectroscopia no infravermelho e Raman com transformada de Fourier.

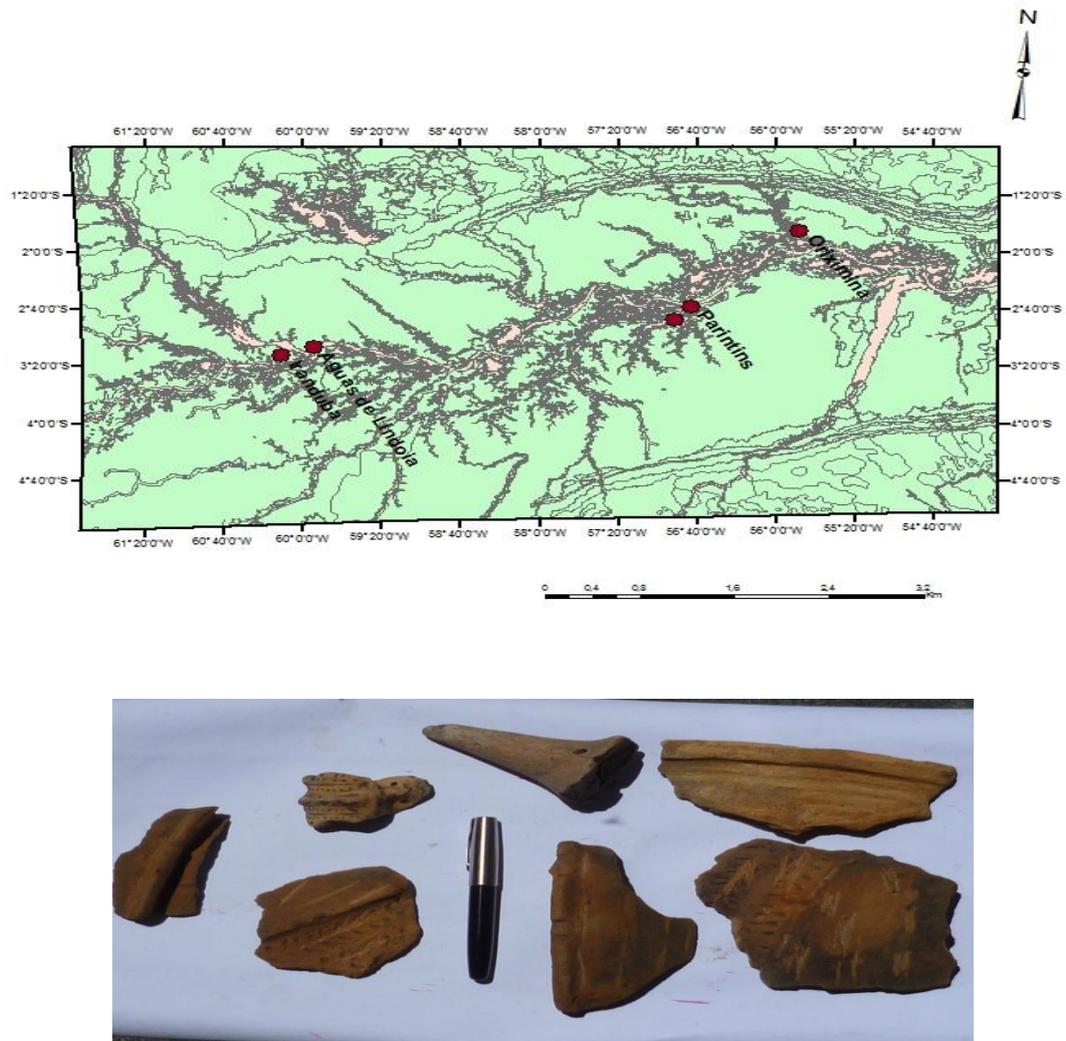


Figura 10 – Sítios e Artefatos cerâmicos arqueológicos.

4.1 -Difração de Raios X

Os DRX da fração magnética e não magnética foram obtidos com um difratômetro Shimadzu modelo XRD-6000 usando radiação CuK α e um monocromador de grafite. As amostras em pó foram prensadas em um porta amostras de alumínio, e as medidas foram feitas a partir de 6 a 70° a passos de 0,02° com constante de tempo de 0,6 s.

4.2- Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier

Os espectros foram realizados em um espectrômetro de infravermelho com transformada de Fourier, marca *Perkin Elmer* modelo 2000 na faixa de 4000 a 400 cm⁻¹, utilizando pastilhas de KBr (previamente seca em mufla a 300°C por 1 hora) e de amostra + KBr numa razão 1:300.Å.

4.3 - Espectroscopia Mössbauer

Os espectros Mössbauer de frações magnéticas foram obtidos a temperatura ambiente em um espectrômetro contendo uma unidade de aceleração constante e sinal de referência triangular. A velocidade de calibração foi obtida a partir das medidas Mössbauer de uma folha padrão de α -Fe a temperatura ambiente. Sendo os deslocamentos isoméricos ajustados conforme o valor padrão do α -Fe. Os espectros foram ajustados com Lorentzianas para dubletos e sextetos com modelo independente de distribuição de campo cujos componentes hiperfinos se referem a valores de probabilidade máxima.

4.4 – Espectroscopia Raman

Todas as amostras foram analisadas em um espectrômetro Jobin Yvon modelo iHR550 com três grades de difração (300,600,1800)linhas/mm com *blazing* em 800nm com um microscópio óptico com objetivas de 10x, 50x e 100x e um laser de He-Ne de 30mW.

6. Resultados e Discussão

A DRX e espectroscopia Raman dos extratos não magnéticos dos fragmentos cerâmicos arqueológicos se caracterizam pela abundância de reflexões relativas à caulinita (Figura 11 e 12), mineral comumente presente em fragmentos cerâmicos e um produto do intemperismo amazônico. No difratograma de raios X das amostras de Parintins, observa-se a presença de quartzo e caulinita mal cristalizada. A presença de quartzo em todas as amostras estudadas provavelmente está relacionada a adição de temperos a pasta de argila inicial (cauxi e cariapé), muito comum no momento da confecção das cerâmicas.

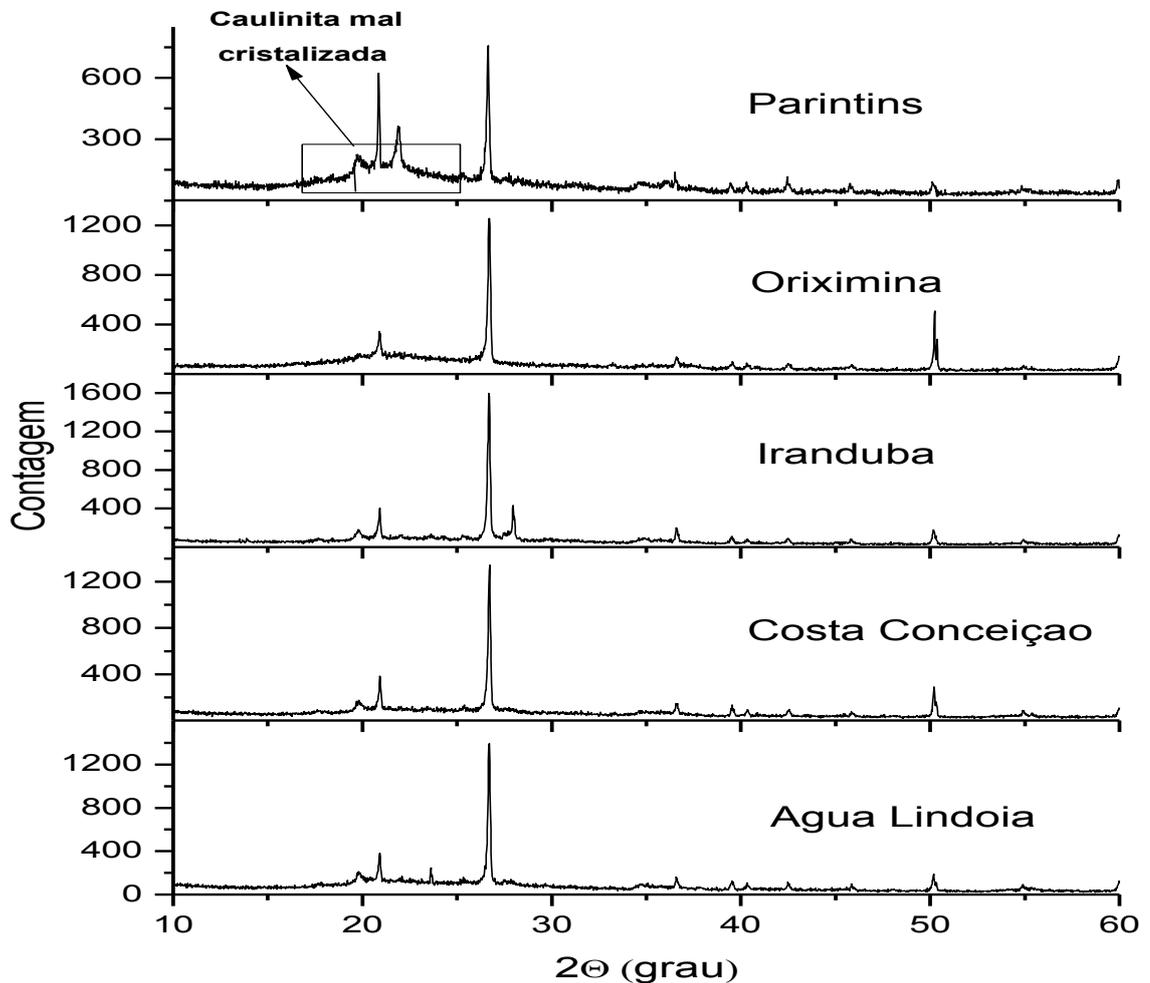


Figura 11 - DRX da fração não magnética dos artefatos cerâmicos arqueológicos.

Os dados arqueológicos apresentados inicialmente mostram que os artefatos cerâmicos foram claramente submetidos a aquecimento e de qualquer modo os minerais cerâmicos

sofreram modificações estruturais, onde o grau de modificação serve como um indicador da temperatura de aquecimento. Entre 500 a 600 °C, os minerais cerâmicos como caulinita apresentam uma fase amorfa. A DRX das amostras de cerâmica sem separação magnética mostra apenas duas fases cristalinas: o quartzo e caulinita mal cristalizada.

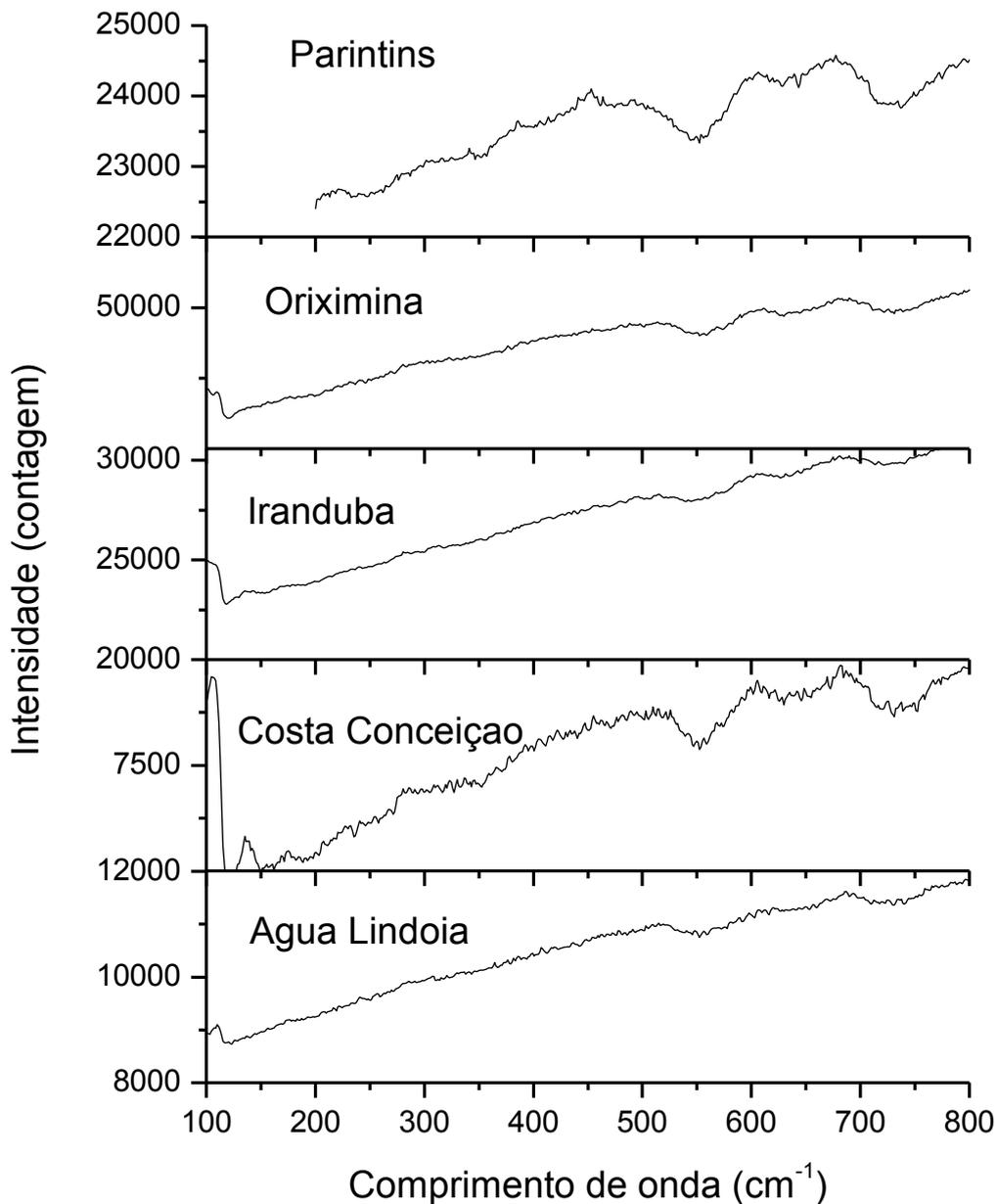


Figura 12 - Espectros Raman dos extratos não magnéticos obtidos dos fragmentos de cerâmica arqueológicos.

Por outro lado, o DRX mostra que os fragmentos cerâmicos arqueológicos dos extratos magnéticos são compostos basicamente por hematita, óxidos de ferro magnéticos

(magnetita/maghemita) e quartzo (Figura 13). Particularmente, nos fragmentos cerâmicos magnéticos de Iranduba foi detectada uma mistura isomórfica formada por óxidos de titânio.

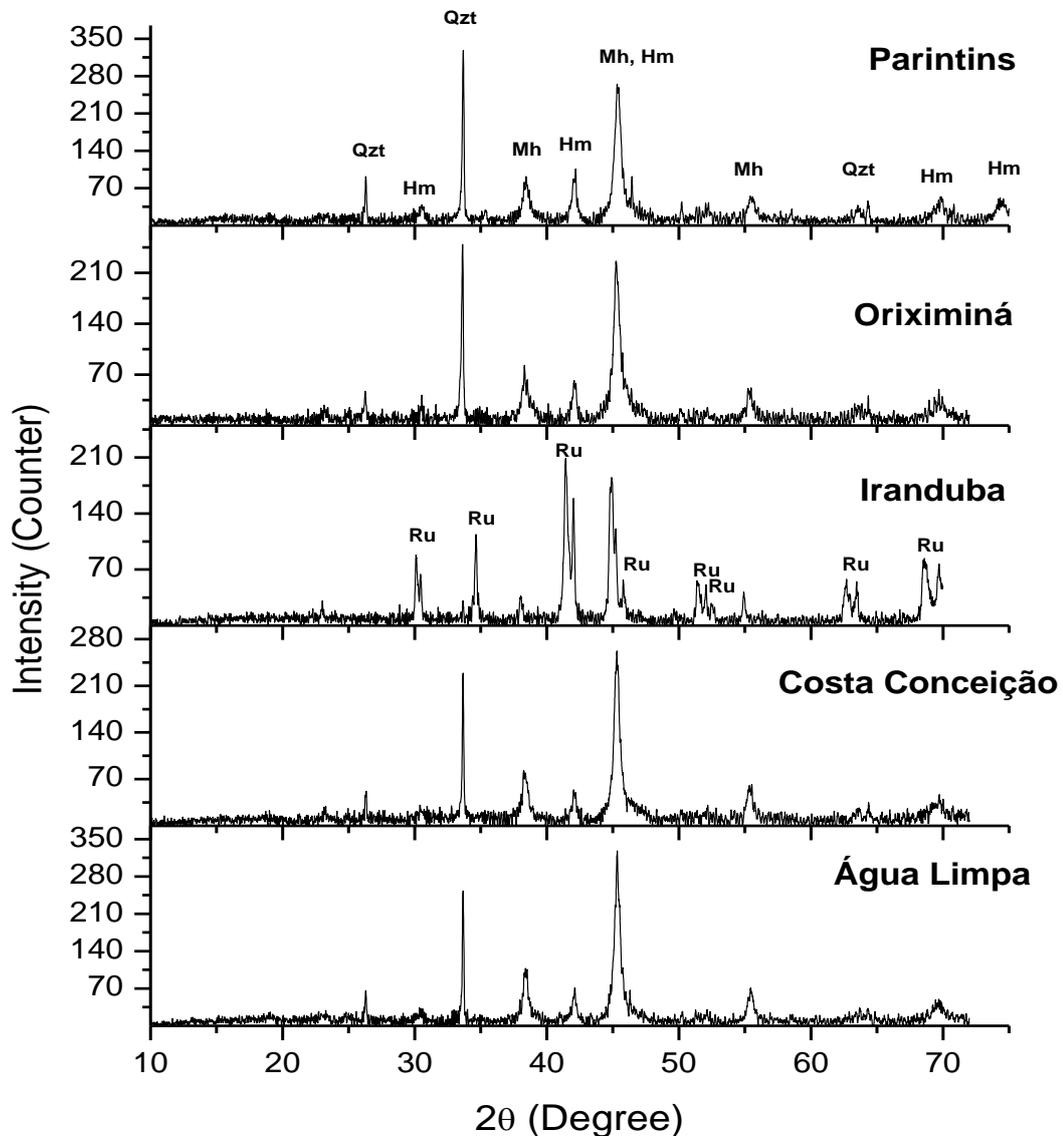


Figura 13 - Difratomogramas da fração magnética das amostras de cerâmicas

A presença de óxidos de titânio sugere que a origem dos óxidos de ferro magnéticos presente nos artefatos cerâmicos seja mineralógica. Devido ao mineral na série de solução sólida entre magnetita e ulvospinel (Fe_2TiO_4) são constituintes comuns em uma variedade de rochas metamórficas (CORNU et al., 1999). Em contraste, a literatura sugere que a formação dos óxidos de ferro magnéticos pode ocorrer através do aquecimento da lepidocrocita ($\gamma\text{-FeOOH}$) 250 °C que diretamente produz maghemita ou pelo aquecimento da goethita ($\alpha\text{-FeOOH}$)

FeOOH) ou hematite (α -Fe₂O₃) em ar a uma temperatura de 450 °C por 2 horas em presença de matéria orgânica (SERGIO et al., 2006).

Estudos químicos e mineralógicos de titânio em regiões amazônicas mostram que sua distribuição relaciona-se com ambientes que passam por processos de intemperismos intenso, porém, geralmente, observa-se a seqüência de minerais: ilmélita, pseudorutilo, rutilo e anastásio . Esses minerais formam pequenos grãos associados a grãos de quartzo e material caolinítico. A grande dificuldade na determinação dessas fases em caoliníticas decorre do fato de que óxidos de titânio são minoritários nas amostras e, conseqüentemente, suas reflexões no DRX (e.g., anastásio 101 e rutilo 110 reflexões) são praticamente superpostas por outras relativas à caulinita, entre outros silicatos associados.

A origem da magnetita no solo é geralmente litogênica, mas processos de produção de magnetita pedogênicos, ainda não bem entendidos estão presentes. Maghemita é comumente formada por oxidação da magnetita litogênica, no entanto, esta abundância presente em regiões tropicais e subtropicais pode ser explicada, pela conversão sob aquecimento da goethita em certas condições redutoras. Ambos os tipos de maghemita são diferentes em composição, sendo que a primeira pode conter algum Ti, na segunda, a presença de substituição de Al é mais comum. Maghemita existe na forma totalmente oxidada como magnetita, podendo coexistir como maghemita, devido ao reduzido tamanho dos cristais que são facilmente transformados em γ -Fe₂O₃. Portanto, esse fenômeno pode ocorrer simultaneamente com maghemita de diferentes origens. Por outro lado, os estágios intermediários de oxidação da magnetita resultam em óxidos não estequiométricos e a maioria da maghemita natural que ocorre em solos atualmente existe em parte oxidada. Isso, geralmente, torna-se um problema para se distinguir entre magnetita não estequiométrica e misturas de magnetita/maghemita devido aos resultados da DRX não apresentarem resultados evidentes.

Os espectros Mössbauer dos extratos magnéticos a temperatura ambiente foram ajustados para dois sextetos e um dubleto (Figura 14). Os dubletos foram ajustados com uma distribuição de quadrupolo, e os parâmetros hiperfinos apresentaram características de Fe^{3+} com spin alto. Os dubletos indicam presença de hematita ou maghemita em estado superparamagnético (MURAD e JOHNSTON, 1987), ou a presença de Fe^{3+} em estrutura de silicatos.

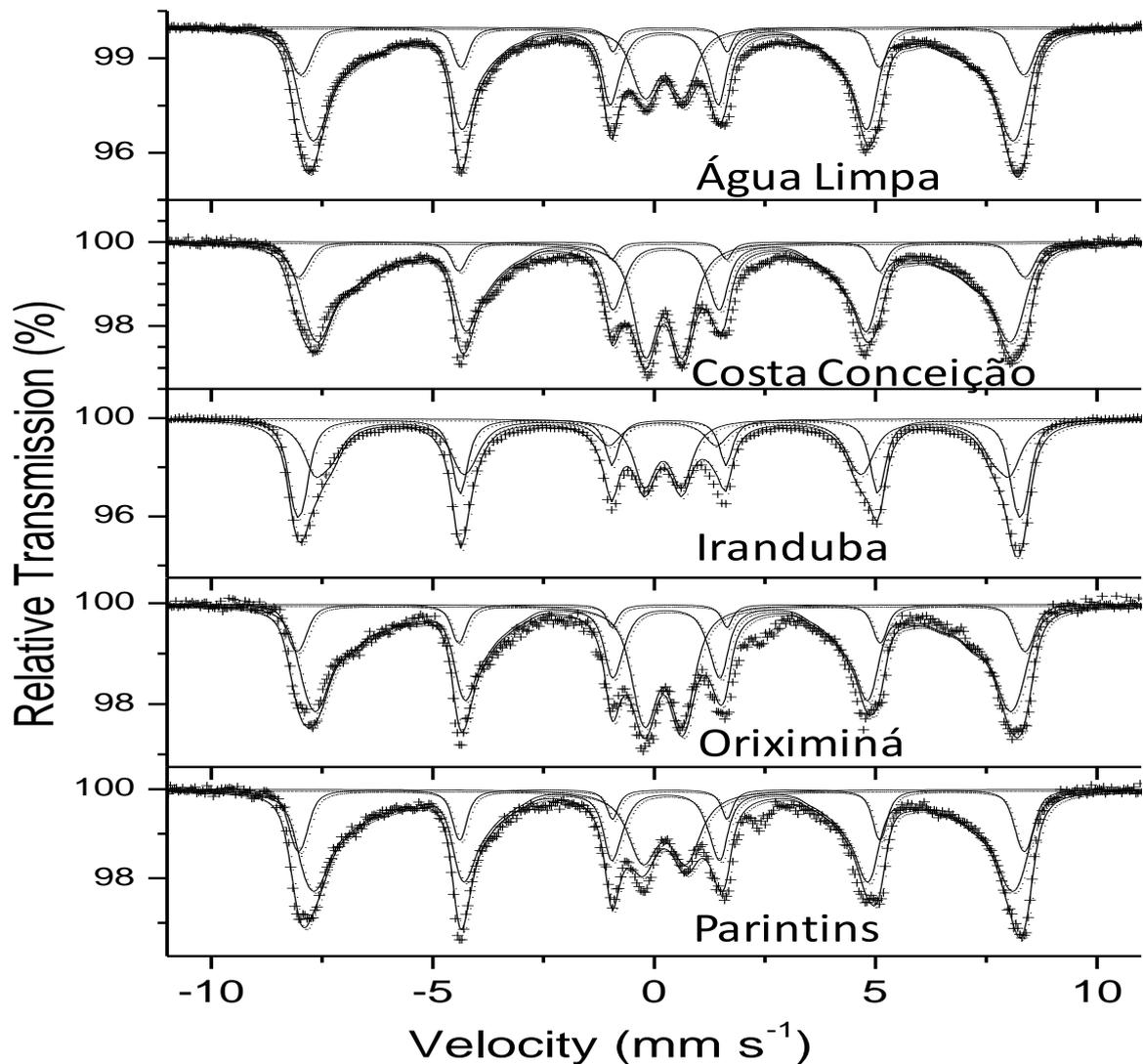


Figura 14 - Espectros Mössbauer a temperatura ambiente.

Os parâmetros Mössbauer obtidos para Água Limpa, Costa Conceição, Iranduba, Oriximina e Parintins revelam a existência de maghemita e hematita (Tabela 7). Além disso, o sexteto interno para os fragmentos coletados em Iranduba apresentam valores de distribuição de

campo típico de magnetita. Em todos os espectros os parâmetros relativos a dubletos são característicos de Fe^{3+} paramagnético.

Tabela 7 – Parâmetros Mössbauer obtidos dos ajustes dos espectros

Local de coleta	Absorvedor	H_{\max} (T)	σ (mm/s)	Δ, ε (mm/s)	τ (mm/s)
Água Limpa	Mh	491.3	0.263	-0.037	0.400*
	Hm	506.9	0.270	-0.177	0.300*
	Fe^{2+}		0.216	1.000	0.520
Costa Conceição	Mh	486.7	0.242	-0.054	0.300*
	Hm	509.5	0.259	-0.164	0.300*
	Fe^{2+}		0.216	0.800	0.500
Iranduba	Mt	457.0	0.602	-0.037	0.400*
	Hm	514.2	0.259	-0.164	0.300*
	Fe^{2+}		0.317	1.000	0.520
Oriximina	Mh	485.5	0.211	-0.037	0.400*
	Hm	508.7	0.259	-0.164	0.300*
	Fe^{2+}		0.317	1.000	0.520
Parintins	Mh	491.0	0.211	-0.037	0.400*
	Hm	508.0	0.259	-0.164	0.300*
	Fe^{2+}		0.317	1.000	0.520

*parâmetro fixado durante o ajuste do espectro

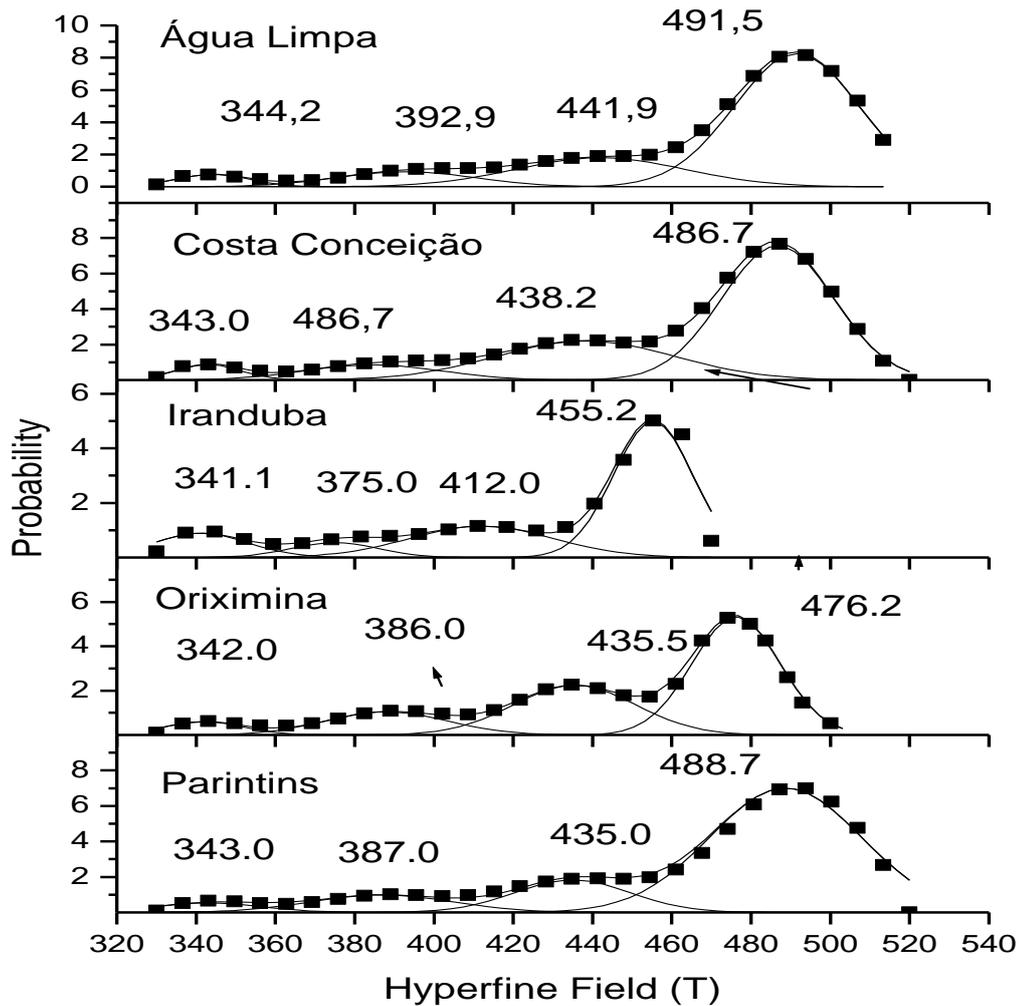


Figura 15 – Máximos de probabilidades da distribuição de campo hiperfinos do sexto externo.

As curvas de distribuição de probabilidade de campo magnético das amostras de cerâmicas são caracterizadas por diferentes perfis. A distribuição de campo hiperfino apresenta máximo entre 490 e 512 Tesla nos espectros Mössbauer mostrados na Figura 15. O máximo de probabilidade da distribuição de campo hiperfino existente em todos os espectros está presente na região de 512 Tesla associada aos isômeros e a deslocamento quadrupolar podendo ser útil para descrever a estrutura de hematita. Apesar da linha para cada sexteto ser fixa e igual, e de certos parâmetros de suavização ser especificado para cada distribuição, a probabilidade máxima de campos hiperfino indicam diferentes teores de hematita de acordo com o local de amostragem.

A distribuição do campo hiperfino variou consideravelmente na faixa 330-520 T. Dependendo do fragmento de cerâmica arqueológica podem ser observados vários máximos de probabilidade. Como o processo de fabricação de cerâmica arqueológica está baseado na queima de uma mistura de material, montado os resultados de probabilidade de campo hiperfino levam aos gráficos de desenvolvimento composto por um campo hiperfino menor.

Os máximos de probabilidade de campo hiperfino encontradas em 420-520 T revelam a presença de óxido de ferro magnético mal cristalizado ou magnetita/maghemita sob um processo de oxidação. Portanto, os máximos de probabilidade de campo hiperfino sugerem que o sexteto interior não pode ser atribuído somente a maghemita, magnetita, bem como, em que os valores de campo hiperfino variam entre 455,2-476,2 Tesla.

Os espectros Raman dos extratos magnéticos (Figura 16) mostram que apenas as amostras de Iranduba e Parintins apresentam modos vibracionais, T_{2g} , indicando mistura de magnetita e hematita, sendo que quatro bandas, observadas em todas as amostras, em torno de $459-461\text{ cm}^{-1}$, 353 cm^{-1} , $197-198\text{ cm}^{-1}$ e 123 cm^{-1} correspondem basicamente a comprimentos de onda correspondentes a quartzo. Bandas de hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) são identificadas em torno de 607 cm^{-1} , $402-410\text{ cm}^{-1}$ nas amostras de Parintins e Iranduba e as bandas em torno de $660-671\text{ cm}^{-1}$ podem ser atribuídos a modos vibracionais de magnetita (Fe_3O_4), sendo consistente com os resultados de DRX.

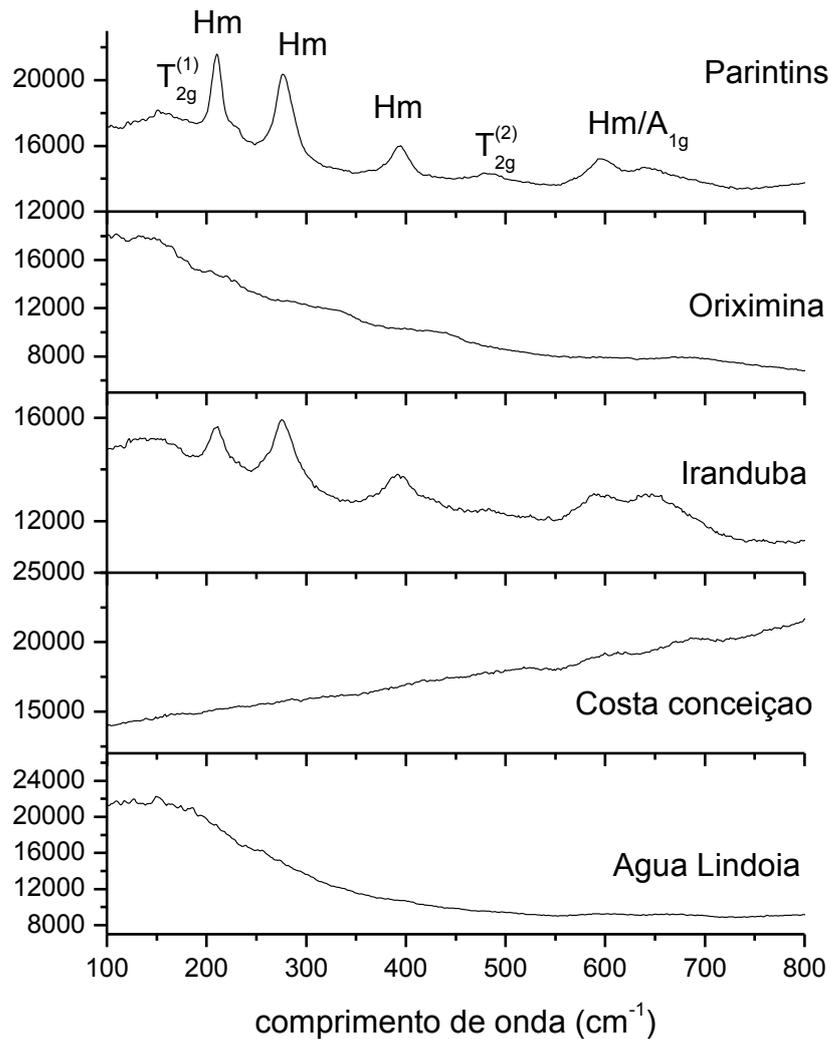


Figura 16 - Espectros Raman dos extratos magnéticos obtidos dos fragmentos de cerâmica arqueológicos.

Na natureza a transformação da magnetita em hematita é muito comum. No entanto, em determinadas condições a magnetita é facilmente oxidada quando exposta a aquecimento ou a fonte de irradiação a laser. Nesse sentido, possivelmente durante as medidas Raman, realizadas nas amostras de Oriximina, Costa Conceição e Água de Lindóia o ajuste da potência do laser possivelmente pode ter causado processos de oxidação no material analisado e gerado assim modos vibracionais distintos de magnetita e hematita.

A análise da espectroscopia no infravermelho da parte magnética dos artefatos cerâmicos, por sua vez, indica, em todas as amostras, a presença de bandas em torno de 475-

578 cm^{-1} características de magnetita e hematita. As bandas detectadas em torno de 1164, 1082 cm^{-1} indicam a presença de quartzo, maior constituinte nos fragmentos cerâmicos.

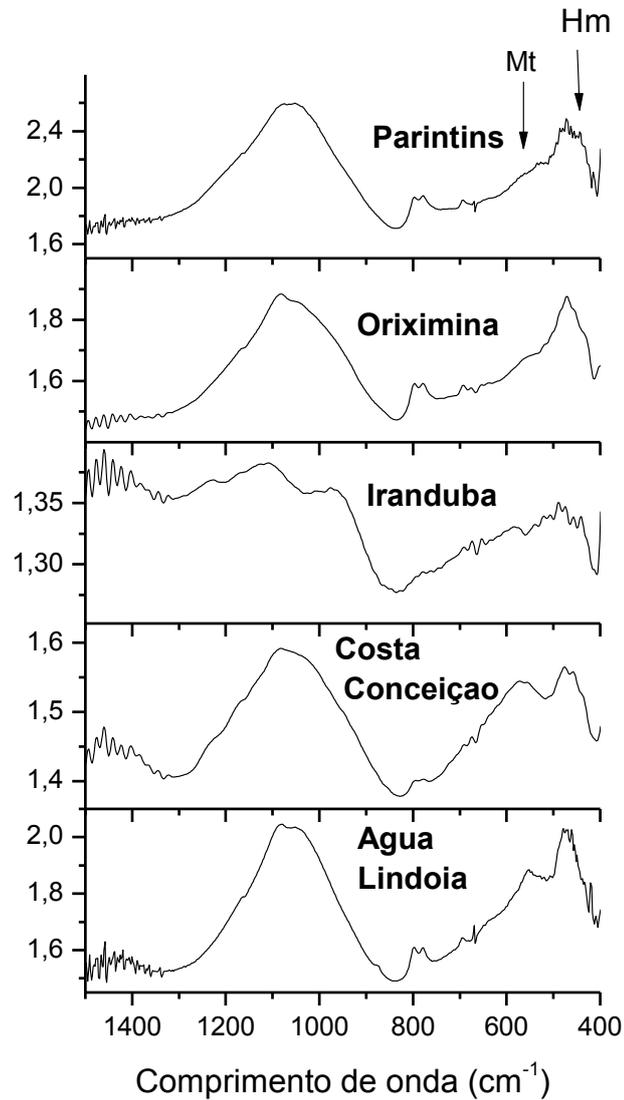


Figura 17- Espectros de Infravermelho da parte magnética dos artefatos cerâmicos.

Podemos assim sugerir que as características Raman e espectroscopia no infravermelho observadas nas amostras de Iranduba e Parintins, indicam a coexistência de magnetita e hematita sob certas condições de intensidade de irradiação. Vale ressaltar que os espectros Raman observados para todas as amostras indicam uma direta transição de magnetita para hematita quando a potência do laser é continuamente aumentada. Sendo assim, nenhuma outra

fase de óxidos de ferro foi detectada durante a oxidação da magnetita, devido a irradiação do laser.

7. Conclusão

Os resultados dos estudos de DRX dos fragmentos cerâmicos arqueológicos das amostras não magnéticas mostrou apenas quartzo e caulinita (cristalizada e mal cristalizada) e a fração magnética hematita, magnetita/maghemita, quartzo e óxidos de titânio. Particularmente no caso dos óxidos de ferro, as técnicas físicas sugerem uma mistura composta de magnetita-maghemita-hematita. Em algumas amostras não ficou claro a presença de magnetita, isso pode ser resultado de uma distribuição de tamanho médio de partículas relativamente baixo deste óxidos de ferro na composição dos fragmentos cerâmicos. Em função de todos os artefatos arqueológicos estudados apresentarem composições mineralógicas similares, não foi possível afirmar que os povos antigos da Amazônia Central faziam uso de mesma tecnologia de produção de cerâmicas.

8. Referências

- AKYUZ. S. AKYUZ. T, BASARAN. S, BOLCA. C, GULEC. A. FT-IR and micro-Raman spectroscopic study of decorated potteries from VI and VII century BC. Excavated in ancient Ainos – Turkey. *Journal of Molecular Structure*. 2007, 834–836, 150–153.
- AKYUZ. SEVIM , AKYUZ. TANIL, BASARAN. SAIT, BOLCAL. CETIN, GULEC. AHMET. Analysis of ancient potteries using FT- IR, micro-Raman and EDXRF spectrometry. *Vibrational Spectroscopy*. 2008, 48, 276–280.
- BARBARA, Ł-K., ZYCH. E, AUGUST. C, RUSEK. G, PANKIEWICZ A. Analytical techniques in provenance determination of archaeological objects from Lower Silesia. *Journal of Molecular Structure*. 2008, 887, 41–47.
- BARILARO. D, BARONE. G, CRUPI. MAJOLINO. V. D, MAZZOLENI. P, TIGANO. G, VENUTI. V. FT-IR absorbance spectroscopy to study Sicilian proto-majolica pottery. *Vibrational Spectroscopy* 2008, 48, 269–275.
- BARONE. G, V. CRUPI, F. LONGO, D.MAJOLINO, P. MAZZOLENI, V. VENUTI. Characterisation of archaeological pottery: The case of Ionian Cups. *Journal of the Molecular Structure*. 2011, 993, 142–146.
- CORNU. S, LU, S. Y, LEBON. E, AMBROSI. J. P, LUISÃO. F, ROUILLER. J, BONNAY. M, NEAL. C. Evidence of Titanium mobility in soil profiles. Manaus. Central Amazonia. *Geoderma*. 1999, 91, 281-295.
- COSTA. M. L D, C. KERN, A. H. E. PINTO, J. R. da T. SOUZA. The ceramic artifacts in archaeological black earth (terra preta) from lower Amazon region, Brasil. *Acta Amazonica*. 2004, 34, 165-178.
- D. N. PAPADOPOULOU, MARIA. L.-K, N. KANTIRANIS, J. A. STRATIS. THERMAL AND MINERALOGICAL CONTRIBUTION TO THE ANCIENT CERAMICS AND NATURAL CLAYS CHARACTERIZATION. *Journal of the Thermal Analysis and Calorimetry*, 2006, 84. 39–45.
- D. TENORIO, M. JIMÉNEZ-REYES, A. CABRAL-PRIETO, M.G. SILES-DOTOR, H. FLORES-RAMÍREZ, J.L. GALVÁN-MADRID. Archaeometry of pre-Hispanic pottery from San Luis Potosi. México. *Hyperfine Interactions*. 2000, 128, 381–396.
- D.C. KERN, G. D'AQUINO, T.E. RODRIGUES, F.J. FRAZÃO, SOMBROEK, T.P. W. MYERS, E.G. NEVES. *Distribution of Amazonian Dark Earths in the Brazilian Amazon*. In: LEHMANN, J.; KERN, D.C.; GLASER, B. & WOODS, W.I. *Amazonian Dark Earths. Origin, properties and management*. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers. 2003, 51-75.
- DENEVAN, W.M. Cultivated landscapes of native Amazonia and the Andes. Oxford: University Press. Oxford. 2001, 396. domestic clay pottery. *Spectrochimica Acta*. 2007, Part A 66, 135–142.
- E. RIBECHINI, M. P. COLOMBINI, G. GIACHI, F. MODUGNO, P. PALLECCHI. A MULTI-ANALYTICAL APPROACH FOR THE CHARACTERIZATION OF COMMODITIES IN A CERAMIC JAR FROM ANTINOE (EGYPT). *Archaeometry*. 2009, 51, 3, 480– 494.

EMBRAPA. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. Sistema Brasileiro de Classificação de Solos. Rio de Janeiro: Embrapa Solos. 1999, 412.

FELIU, M. J., EDREIRA M. C., MARTIN, J. Application of physical-chemical analytical techniques in the study of ancient ceramics. *Analytica Chimica Acta*. 2004, 502, 241.

G. O. CARDOSO, M. I. PRUDÊNCIO, A. ZINK, M. I. DIAS, J. C. WAERENBORGH. Determinação da Temperatura de Cozedura de Cerâmicas Arqueológicas: Luminescência - Potencialidades E Limitações. *Avances en Arqueometría*. 2005.

GEBHARD. R, E. GUGGENBICHLER, W. HÄUSLER, J. RIEDERER, K. SCHMOTZ, F.E.WAGNER, U. WAGNER. Mössbauer Study of a Celtic Pottery-Making Kiln in Lower Bavaria *Hyperfine Interactions*. 2004, 154, 215-230.

GERMAN, L. A. Geographical method for Anthrosol characterization in Amazonia: contributions to method and human ecological theory. In: GLASER, B. & WOODS, W.I. (eds.). *Amazonian Dark Earths: Explorations in space and time*. Berlin: Springer. 2004, 29-51.

GLASER. BRUNO, WILLIAM, I. WOODS (Editores). *Amazonian dark earths: explorations in space and time*. Springer, Berlin: Verlag, 2004.

GOMES, D. M. C. *Cerâmica arqueológica da Amazônica: vasilhas da coleção tapajônica*. MAE-USP. Editora da Universidade de São Paulo, São Paulo. 2002.

GREGORY. D. S, J.H. C. ROBIN. Raman microscopy in archaeological science. *Journal of Archaeological Science*. 2004, 31, 1137–1160.

GUAPINDAIA, Vera. *Encountering the ancestor: the Maracá Urns*. In: COLIN, M.; BARRETO, C.; NEVES, E. (Org.). *Unknown Amazon*. London: The British Museum Press. 2001.

HESSE. J, RUBARTSCH. A. Model independent evaluation of overlapped Mössbauer spectra. *Journal of Physics E: Scientific Instruments*. 1974, 7, 526.

HILBERT, P.P. *Archäologische untersuchungen am mittleren Amazonas*, Marburger Studien Zur Volkerkunde, Band 1, Berlin, Dietrich Reimer. 1968.

HSIA. YUNAFU, HUANG. HONGO. Mossbauer Studies Archaeology: A Review. *Hyperfine Interactions*. 2003, 150, 33-50.

I. SHIMADA, W. HÄUSLER, M. JAKOB, J. MONTENEGRO, J. RIEDERER, U. WAGNER. Early Pottery Making in Northern Coastal Peru. Part IV: Mössbauer Study of Ceramics from Huaca Sialupe. *Hyperfine Interactions*. 2003, 150, 125–139.

ISSI. ALI, R. ALEKSANDRA, K. ALPAGUT , G. ORHIDEJA, M. S. BILJANA, O. FISUN. Scanning electron microscopy and micro-Raman spectroscopy of slip layers of Hellenistic ceramic wares from Dorylaion:Turkey. *Ceramics International*. 2011, 37 1879–1887.

KÄMPF. N, KERN. D.C. Antigos assentamentos indígenas na formação de solos com terra preta arqueológica na região de Oriximiná. Pará. Revista Brasileira de Ciência do Solo. 1989.

KÄMPF. N, KERN. D.C. O solo como registro da ocupação humana pré-histórica na Amazônia. *Tópicos em Ciência do Solo*. 2005, 4, 277-320.

KÜNDIG. W, CAPE. J. A. LINDQUIST. R. H, CONSTABARIS, G. Some magnetic properties of Fe_2SiO_4 , from 4°K to 300°K. *Journal of Applied Physics*. 1967,38, 947– 8.

LATHRAP. DONALD, OLIVER. JOSÉ. Agüerito: el complejo policromo más antiguo de America en la confluencia del Apure y el Orinoco. *Venezuela. Interciencia*. 1987, 12, 274-289.

LEGODI, M. A, DE WAAL. D. Raman spectroscopic study of ancient South African domestic clay pottery. *Spectrochimica Acta*, 2007 A (66): 135–142.

LIMA, H.N, SCHAEFER, C.E.R; MELLO, J.W.V.; GILKES, R.J, KER, J.C. Pedogenesis and pre-Columbian land use of Terra Preta Anthrosols (Indian black earth) of Western Amazonia. *Geoderma*. 2002, 110,1-17.

LJILJANA. D, IVANKA, H. A, U. B. MIO, VESNA. BIKI, DRAGAN. M, IVANA. RADOSAVLJEVIC EVANS. Archaeometric study of medieval pottery excavated at Stari (Old). Serbia: Ras. *Journal of Archaeological Science*. 2011, 38, 818 - 828.

MARCONDES, L. COSTA, KERN, D. C, PINTO, A. H. E. SOUZA, J. R. da T. The Ceramic Artifacts in Archaeological Black Earth. 2004, 34(2), 165 – 178.

MITRA, S. Applied Mössbauer spectroscopy – Theory and practice for geochemists and archaeologists. New York: Pergamon Press, 381 p.1992.

MORAN, E. F. *A ecologia das populações da Amazônia*. Editora:Vozes. Petrópolis:. 1990,367.

MURAD, E, JOHNSTON, J. H. *Iron Oxides and Oxyhydroxides*, In: G. J. Long (ed.), *Mössbauer Spectroscopy Applied to Inorganic Chemistry*. New York: Plenum. 1987, 2, 507–582.

MURAD. E, WAGNER, U. Mössbauer Study of Pure Illite and Its Firing Products. *Hyperfine Interactions*. 1994, 91, 685–688.

NEVES, E. G. et al. *Historical and socio-cultural Origins of Amazonian dark earths*. In: LEHMANN, J. et al. *Dark earths: origin, properties, management*. Netherlands: Kluwer Academic. 2003, 3.

P. F. ALBERS, F. G. MELCHIADES, R. MACHADO, J. B. BALDO, A. O. BOSCHI. Um método simples de caracterização de argilominerais por difração de raios X. *Cerâmica*. 2002, 48, 305.

R. VENKATACHALAPATHY, T. BAKAS, N. BASAVAI AH, K. DEENADAYALAN. Mössbauer and mineral magnetic studies on archaeological potteries from Adhichanallur. Tamilnadu: India. *Hyperfine Interaction*. 2008, 186. 89–98.

RANCOURT, D. G. Mössbauer Spectroscopy of Minerals 2. Problem of Resolving Cis & Trans Octahedral Fe^{2+} Sites. *Physics Chemistry Mineralogy*. 1994, 21, 250–257.

RICE, P. M. *Pottery Analysis: a Sourcebook*. University of Chicago. Chicago: Press. 1987, 90-93.

- ROOSEVELT, A. C. *The Lower Amazon: a dynamic human habitat*. In: LENTZ, D.L. (Ed). *Imperfect Balance. Landscape transformation in the precolumbian Americas*. New York: Columbia University Press. 2000, 455-491.
- RUSSEL. J.D, FRASER, A. R. *Clay mineralogy: spectroscopic and chemical determinative methods*. Edited: M.J. Wilson. London: Chapman & Hall. 1994, 2, 11-67.
- S. BERTOLINO, M. FABRA. Provenance and ceramic technology of pot sherds from ancient Andean cultures at the Ambato valley. Argentina. *Applied Clay Science*. 2003, 24, 21.
- SANTOS, J.O. Estudos Arqueométricos de sítios arqueológicos do baixo São Francisco. Tese (Doutorado) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2007.
- SERGIO. C. S, SANTANA, G. P., DA COSTA, G. M., HORBE, A. M. C. Identification and characterization of maghemite in ceramic artifacts and archaeological black earth of amazon region. *Soil Science*. 2006, 1, 171.
- SEVIM, A, A.TANIL, B. SAIT, B. CETIN, G. AHMET. Analysis of ancient potteries using FT- IR, micro-Raman and EDXRF spectrometry. *Vibrational Spectroscopy*. 2008, 48, 276–280.
- SIMÕES, MARIO. Coletores-pescadores ceramistas do litoral do Salgado (Pará). Boletim do Museu Paraense Emílio Goeldi. 1981, 78,1-31.
- SOMBROEK, W, RUIVO, M.L, FEARNside, P.M, GLASER, B, LEHMANN, J. Amazonian Dark Earths as carbon stores and sinks. In: LEHMANN, J, KERN, D.C, GLASER, B, WOODS, W.I. In: *Amazonian Dark Earths. Origin, properties and management*. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers. 2003, 125-139.
- STANJET. H, HAUSLER. W. Basics of x-ray diffraction. *Hyperfine*. 2004, 154, 107-119. techniques. *Journal of Cultural Heritage*. 2002, 3, 299–308.
- U. WAGNER, R. GEBHARD, E. MURAD, G. GROSSE, J. RIEDERE, I. SHIMADA, F. E. WAGNER. Formative ceramics from the Andes and their production: A Mössbauer study. *Hyperfine Interactions*. 1997, 110, 165–176.
- U. WAGNER, R.GEBHARD, W.HAUSLER, T.HUTZELMANN, J.RIEDERER, I.SHIMADA,J. SOSA, F.E. WAGNER. Reducing firing of an early pottery making kiln at Batán Grande, Peru: A Mössbauer study. *Hyperfine Interactions*. 1999, 122. 163–170.
- VAN KLINKEN, J. Magnetization of Ceramics. *Archaeometry*. 2001, 43, 49-57.
- VELRAJA. G, JANAKI K, M. M. A, PALANIVEL. R. Spectroscopic and porosimetry studies to estimate the firing temperature of some archaeological pottery shreds from India. *Applied Clay Science*. 2009, 43, 303 –307.
- WAGNER. F.E, KYEK. A. Mössbauer spectroscopy in archaeology: introduction and experimental consideration. *Hyperfine Interactions*. 2004, 154, 5-33.
- WINDOW. B. Hyperfine field distributions from Mössbauer spectra. *Journal of Physics E: Scientific Instruments*. 1971, 4, 401-40.

ZOPPI. A, SIGNORINI. G. F, LUCARELLI. F, BACHECHI. L. Characterisation of painting materials from Eritrea rock art sites with non-destructive spectroscopic techniques, *Journal of Cultural Heritage*. 2002, 3, 299–308.

GLOSSÁRIO

Apatita: Mineral do grupo dos fosfatos, com as seguintes variantes: hidroxiapatita, fluorapatita, e clorapatita, assim nomeados por causa de altas concentrações de íons hidróxido (OH⁻), fluoreto (F⁻), e cloreto (Cl⁻), respectivamente, em sua estrutura cristalina. Sua fórmula geral (que apenas explicita a sua composição essencial) é $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH}, \text{F}, \text{Cl})$. Fosforita é o nome dado à apatita impura. Apresentam-se geralmente estáveis, nas condições termodinâmicas e geoquímicas da superfície terrestre ou de crosta rasa.

Argila: Material finamente dividido, consolidado ou não constituído, sobretudo, de argilominerais, podendo conter outros tipos de minerais e matéria orgânica. (2) termo designativo de tamanho de partícula: fração do solo menor que 0,002 mm em diâmetro equivalente, ou algum outro limite (vide Frações do solo). (3) desenvolve plasticidade, quando pulverizado e umedecido. (4) classe textural do solo (vide Textura do solo).

Argilomineral: Compostos basicamente de silicato de alumínio hidratado, podendo conter outros elementos como Mg, Fe, Ca, Na, K, Li e outros, com estrutura cristalina constituída de camadas ou de fibras. Ambas se compõem de folhas de silicato tetraédrico e folhas hidróxido octaédricas, podendo conter substituições isomorfas, como por exemplo, Al por Mg, Fe, Ni e o Si por Al. As dimensões das folhas tetraédricas e octaédricas permitem que duas ou mais camadas se combinem dando origem aos diferentes tipos de argilominerais. São classificados em dioctaedral e trioctaedral, dependendo do número de cátions que ocupam o plano central da folha do octaedro. No primeiro, apenas 2/3 das posições estão preenchidas, enquanto no segundo, todas estão ocupadas.

Biotita: Mineral comum da classe dos silicatos, subclasse dos filossilicatos, grupo das micas e subgrupo ferromagnesianas, formando uma série com o mineral flogopita, que contém na sua composição potássio, magnésio, ferro e alumínio. Cristaliza no sistema monoclinico, apresentando brilho nacarado a metálico. A sua fórmula química é $K(Mg,Fe)_3(OH,F)_2(Al,Fe)Si_3O_{10}$. Teoricamente, a composição média é: 33 - 41% de SiO_2 , 12 - 18% de Al_2O_3 , 2 - 24% de MgO , 5 - 25% de FeO , 1.5% de F e o restante de água. A Lepidomelana (FeO), Manganofilita (Mn), Wodanita (Ti), Natrobiotita (Na), Hendricksita (Zn), são variedades da biotita, dependendo da sua composição química.

Calcita: Mineral com composição química $CaCO_3$, com clivagem romboédrica perfeita. É muito mais estável e menos solúvel em água que a aragonita.

Caulinita: Grupo de argilominerais do tipo 1:1 com estrutura de filossilicato, formado pelo empilhamento regular de folhas de silicato tetraédricas e folhas de hidróxidos octaédricas. Fazem parte deste grupo, que têm fórmula estrutural $Al_4Si_4O_{20}(OH)_8$, os seguintes argilominerais dioctaedrais: caulinita, haloisita e nacrita.

Efeito Mössbauer: Consiste na absorção ressonante da radiação gama emitida por outro núcleo gama-emissor. Tem o nome do seu descobridor, Rudolf Ludwig Mössbauer.

Feldspato: (do alemão feld, campo; espat, uma rocha que não contém minério) é o nome de uma importante família de minerais, do grupo dos tectossilicatos, constituintes de rochas que formam cerca de 60% da crosta terrestre. Cristalizam nos sistemas triclinico ou monoclinico. Cristalizam do magma tanto em rochas intrusivas quanto extrusivas; os feldspatos ocorrem como minerais compactos, como filões, em pegmatitas e se desenvolvem em muitos tipos de rochas metamórficas. Também podem ser encontrados em alguns tipos de rochas sedimentares.

Filossilicato: São silicatos com estruturas constituída de tetraedros, formando lâminas compostas por átomos de silício e oxigênio, com característica de que cada tetraedro

compartilha três oxigênios com tetraedros vizinhos (três oxigênios comuns). As camadas individuais superpostas são ligadas pela forças eletrostáticas dos cátions presentes. Como essas forças não são tão fortes, os minerais desse grupo sofrem clivagem em folhas finas. Em muito casos as folhas de tetraedros são conectadas com folhas de octaedros, consistindo de [(Mg, FeS(O,OH)6/3] ou [(Al, Fe)(O, OH)6/2]. A união destas duas folhas resulta na formação dos argilominerais.

Gibbsita: Mineral monoclinico, de composição Al(OH)_3 . Constituinte principal de muitas bauxitas e componente importante da fração argila de muitos latossolos.

Goethita: Oxidróxido de ferro, α - FeOOH . É responsável pela coloração amarela dos solos.

Hematita: Mineral de fórmula óxido de ferro III, (Fe_2O_3), um dos diversos óxidos de ferro. O minério contém, às vezes, quantidades ligeiras de titânio. Quando dado forma em ornamentos é frequente chamado de diamante preto. Um mineral muito comum, colorido preto ao cinza, marrom ao marrom avermelhado, ou vermelho. As variedades são: Bloodstone, ferro Rosa, minério do Kidney, Martita (oxidação da Magnetita), minério da pintura, Especularita (hematita com brilho especular), hematita arco-íris e Titano-hematita.

Latossolos: Classe de solos formados geralmente em regiões tropicais úmidas, apresentam seqüência de horizontes A-B-C, com diferenciação entre eles. Possuem saturação em base variável, podendo ter baixa ou elevada fertilidade natural. São solos que apresentam estágios de intemperismo bastante avançados, com predominância de argilominerais do tipo 1:1, e óxidos de ferro e alumínio. A classe de Latossolos se divide em Latossolo Amarelo, Bruno, Ferrífero, Roxo, Criação Una, Vermelho-Amarelo, Vermelho-Amarelo Húmico, de acordo com as variações de horizonte B latossólico, tais como cor, teores de Fe_2O_3 e atração magnética.

Magnetita: Mineral magnético formado pelos óxidos de ferro II e III ($\text{FeO Fe}_2\text{O}_3$), cuja fórmula química é Fe_3O_4 . Apresenta composição, aproximadamente, 69% de FeO e 31% de Fe_2O_3 ou 72,4% de ferro e 26,7% de oxigênio. O mineral apresenta forma cristalina isométrica, geralmente na forma octaédrica. Material de dureza 5.5 – 6.5, quebradiço, fortemente magnético, de cor preta, de brilho metálico, com peso específico entre 5,158 e 5,180. É um mineral que se dissolve lentamente em ácido clorídrico.

Material amorfo: Compostos sem arranjos atômicos regular e periódico nas três dimensões; a única regularidade é imposta pela ligação química dos átomos.

Mineral primário: Mineral remanescente de rocha magmáticas ou metamórficas, que permanece no perfil do solo bem desenvolvido por ser resistente ao intemperismo.

Mineral secundário: Mineral resultante da decomposição parcial de um outro mineral, tendo estrutura essencialmente herdada ou formado a partir dos produtos de solubilização de outros minerais.

Mineral: Elemento ou composto químico resultante de processos inorgânicos, com composição química definida, estrutura interna ordenada e encontrado naturalmente na crosta terrestre.

Montmorilonita: Argilomineral dioctaedral do grupo da esmectita em que o Mg substitui parcialmente o Al nas folhas hidróxido octaédrica. O termo montmorilonita também é aplicado a um grupo de argilominerais, atualmente denominado esmectita.

Ortoclásio (KAlSi_3O_8): Mineral do grupo dos tectossilicatos importante na formação de rochas ígneas. Também conhecido como feldspato alcalino comum nos granitos e rochas relacionadas.

Óxidos livres : Termo geral que inclui os óxidos, hidróxidos e oxidróxidos de Fe, Al, Mn e Ti que apresentam um único número de coordenação.

Pedogênese : (1) A maneira pela qual o solo se origina com especial referência aos fatores e processos responsáveis pelo desenvolvimento. Os fatores em número de cinco, que regulam os processos do seguinte modo: o material de origem dos solos, derivados de rochas pela ação do intemperismo, submetido à ação do clima e organismo, em determinado espaço de tempo, irá se transformar em solo. (2) uma divisão das ciências do solo voltada a formação do solo.

Quartzo: Segundo mais abundante mineral da Terra. Possui estrutura cristalina trigonal composta por tetraedros de sílica (dióxido de silício, SiO_2), pertencendo ao grupo dos tectossilicatos. O seu hábito cristalino é um prisma de seis lados que termina em pirâmides de seis lados, embora frequentemente distorcidas e ainda colunar, em agrupamentos paralelos, em formas maciças (compacta, fibrosa, granular, criptocristalina), maclas com diversos pseudomorfos. É classificado como tendo dureza 7 na Escala de Mohs. Apresenta as mais diversas cores(alocromático) conforme as variedades. Peso específico 2.65. Sem clivagem, apresentando fractura concoidal. O nome "quartzo" é de origem incerta, sendo a mais provável a palavra alemã "quarz", que por sua vez será de origem eslava.

Solo: (1) material mineral e/ou orgânico inconsolidado na superfície da terra que serve como um meio natural para o crescimento e desenvolvimento de plantas terrestres. (2) matéria mineral tão consolidada, na superfície da terra, que foi sujeita e influenciada por fatores genéticos e ambientais do material de origem, clima (incluindo efeitos de umidade e temperatura), macro e microrganismos, e topografia, todos atuando durante um período e produzindo um produto-solo, o qual difere do material do qual ele é derivado em muitas propriedades e características físicas, química, mineralógicas, biológicas e morfológicas.

Substituição isomófica : Substituição de um determinado íon da estrutura de um cristal, por o outro de tamanho similar, mas não necessariamente de mesma valência, mantendo-se o mesmo arranjo com variação ou não nas dimensões da cela unitária do cristal.