

CARLOS RAÚL ENRÍQUEZ

ESPECTROSCÓPIA MOSSBAUER E ANÁLISE TERMO-DIFERENCIAL  
DE CERÂMICAS ARQUEOLÓGICAS DA FOZ DO RIO AMAZONAS

MESTRADO

Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas

Rio de Janeiro, Brasil

-1978-

AGRADECIMENTOS

*Que sejam estas palavras fiel memória de minha gratidão para com*

*O Professor Jacques A. Danon, pela sugestão do tema, orientação, estímulo constante e sua contínua presença crítica, como mestre e pesquisador.*

*À Professora Maria da Conceição M. Coutinho Beltrão, pela orientação em meus primeiros passos pela Ciência da Arqueologia da América.*

*Ao Professor Enričo Mattevich, por suas críticas, sugestões e apoio constante.*

*Aos Professores Afonso Rodrigues Marques, Ubirajara da Silva Valença, Michel Millét, Cláudio Bittencourt e mais especialmente a Lúzia Maria Pires de Moraes Carmo e Maria Amélia Gomes Fernandes, por sua eficaz colaboração obtendo os Espectros de Análise Termo-Diferencial com aparelhos do Instituto Militar de Engenharia.*

*Aos Drs. Giuseppina Giaquindo de Araujo, Maria Helena Falabella e Nelson de Silva Goudim, por suas magníficas Análises Espectrográficas e de Raios X, e também por suas precisas sugestões a respeito das estruturas dos minérios de argila.*

*Aos Professores Cláudio Costa Neto, Tarcísio Cunha e Evandro Furtado, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, por sua desinteressada ajuda com seus aparelhos de Análise Termo-Diferencial e por seus esclarecimentos sobre cerâmicas, conhecimentos muito valiosos para nossas pesquisas.*

*Aos Professores Shigeo Watanabe, Gian-Maria Sordi e os irmãos Wiyamoto, do Instituto de Energia Atômica de São Paulo, por sua gentileza em ensinar-me os segredos da Termoluminescência.*

*A Henrique Duarte da Fonseca por sua assistência no equipamento de baixas temperaturas e do Espectrômetro Mössbauer.*

*À Professora Yolanda Fernandes Vettiner por sua valiosa colaboração na redação deste trabalho.*

*A Marlene Bonacossa Mello por sua infinita paciência na preparação deste manuscrito.*

*A minha mulher Maria Elena por seu estímulo constante ao longo de meus estudos.*

*Finalmente desejo agradecer à Organização dos Estados Americanos por sua confiança em meus propósitos de reafirmar, com minha presença neste país que me acolheu hospitaleiramente, meus permanentes ideais panamericanistas.*

R E S U M O

No presente trabalho investigamos os processos que ocorrem nas estruturas internas dos materiais cerâmicos arqueológicos com o decorrer do tempo.

Duas técnicas experimentais foram utilizadas no presente estudo:

- 1º) A Espectroscopia Mössbauer, que fornece informações sobre os domínios magnéticos dos óxidos de ferro e sua tendência para formação de partículas superparamagnéticas com o envelhecimento do material cerâmico.
- 2º) A Análise Termo-Diferencial, que fornece informações sobre os processos de regeneração das argilas existentes ainda nas cerâmicas arqueológicas, manifestando-se isto através de um mecanismo de hidratação destes minerais.

Os resultados conseguidos pela aplicação desses métodos sugerem que os fenômenos que ocorrem com a passagem do tempo tem como principal agente a água que através de mecanismos físicos e químicos de hidratação modifica lenta e continuamente as estruturas mineralógicas das cerâmicas.

S U M Á R I O

	<u>Pág.</u>
Dedicatória.....	ii
Agradecimentos.....	iii
Resumo .....	v
Lista de Figuras .....	vii
Lista de Tabelas .....	ix
 INTRODUÇÃO	
Parte A .....	1
Parte B .....	2
Parte C .....	8
1.1 As Cerâmicas Arqueológicas da Foz do Amazonas. Coleções do Museu Nacional e do Museu Goeldi .....	12
1.2 Datação de Cerâmicas Arqueológicas pelo método de Termoluminescência. Seu emprêgo no estudo dos restos da Foz do Amazonas .....	17
1.3 Espectroscopia por Termoluminescência .....	17
1.4 Datação Por Termoluminescência de Cerâmicas Arqueológicas da Foz do Amazonas .....	30
2.1 Espectroscopia Mössbauer. Conceitos Fundamentais .....	39
2.2 Instrumentação e Técnicas usadas na Espectroscopia Mössbauer .....	52
2.3 Espectrômetro Mössbauer .....	53
2.4 Sistemas de Baixas Temperaturas. Preparação de Amostras e Programa aplicado de Computação .....	54
3.1 Espectroscopia por Análise Termo-Diferencial. Fundamentos de sua Teoria. Aparelhos Utilizados .....	59
4.1 Resultados Experimentais obtidos com Espectroscopia Mössbauer .....	67
4.2 Espectroscopia de Cerâmicas usando a Análise Termo-Diferencial .....	91
5.1 Conceitos Fundamentais sobre as Estruturas dos Minerais das Argilas e os Processos de Hidratação .....	103
5.2 Interpretação dos resultados obtidos mediante Espectroscopia ATD .....	129
5.3 Análise dos Espectros Mössbauer das Cerâmicas Indígenas ...	137
REFERENCIAS .....	148

LISTA DE FIGURAS

<u>Figs.</u>	<u>Pág.</u>
C1 .....	9
C2 .....	11
1.1 .....	13
1.2 .....	22
1.3 .....	24
1.4 .....	26
1.5 .....	31
1.6 .....	32
1.7 .....	33
1.8 .....	34
1.9 .....	35
2.1 .....	41
2.2 .....	43
2.3 .....	46
2.4 .....	51
2.5 .....	53
3.1 .....	62
3.2 .....	64
3.3 .....	65
4.1 .....	68
4.2 .....	71
4.3 .....	72
4.4 .....	73
4.5 .....	74
4.6 .....	75
4.7 .....	70
4.8 .....	76
4.9 .....	77
4.10.....	78
4.11.....	79
4.12.....	80
4.13.....	81
4.14.....	82

<u>Figs.</u>	<u>Page.</u>
4.15 .....	83
4.16 .....	85
4.17 .....	88
4.18 .....	89
4.19 .....	93
4.20 .....	95
4.21 .....	97
4.22 .....	98
4.23 .....	100
4.24 .....	102
5.1 .....	105
5.2 .....	105
5.3 .....	105
5.4 .....	107
5.5 .....	109
5.6 .....	112
5.7 .....	112
5.8 .....	119
5.9 .....	123
5.10 .....	123
5.11 .....	124
5.12 .....	128
5.14 .....	133
5.15 .....	133
5.16 .....	146

LISTA DE TABELAS

<u>Tab.</u>	<u>Pág.</u>
B1 .....	7
1.1 .....	29
1.2 .....	37
1.3 .....	38
2.1 .....	50
4.1 .....	70
4.2 .....	84
4.3 .....	99
5.1 .....	108
5.2 .....	139



## INTRODUÇÃO

### A. Propósitos do presente trabalho

Entre as principais características da Espectroscopia Mössbauer, é reconhecida sua versatilidade nos diferentes campos da Física, como também em outras disciplinas sem vínculos essenciais com as Ciências Exatas. Tal é a aplicação deste método físico nos domínios da Arqueologia.

O presente trabalho teve como ponto de partida, como objetivo primordial, investigar as possibilidades de aplicação do Efeito Mössbauer como técnica na elucidação de um dos mais importantes problemas arqueológicos: datação de cerâmicas cujo valor é considerado no presente, como o de peças que povos primitivos deixaram como restos que são símbolos marcantes de sua presença passada na Terra.

Em consequência, este estudo está orientado em duas direções diferentes: uma de natureza puramente física, vinculada às transformações que sofrem as estruturas cristalinas de cerâmicas e argilas com o transcorrer do tempo e a outra, é a utilização de parâmetros apresentados pelas técnicas físicas, como métodos potenciais de cronologia arqueológica.

Desde o princípio se pretendeu compreender as transformações físicas que conduzem ao envelhecimento do material cerâmico, mas no curso de nossas investigações, e nas primeiras tentativas de justificativa de nossos resultados, o panorama se foi ampliando, chegando-se à situação de que outra técnica, a da Análise Termo-Diferencial, utilizada no princípio, de modo secundário, co

mo suporte de evidências intuitivas, foi mostrando aspectos que em um plano quantitativo, exibiu melhores regularidades que os parâmetros obtidos com o Efeito Mössbauer, ajudando ambas de forma conjunta com seus resultados, cremos, a um avanço no esclarecimento dos problemas de transformações físicas de estruturas cristalinas causadas por esse vínculo comum entre as ciências físicas e arqueológicas: o tempo.

Essencialmente, é um trabalho experimental, baseado no exame de peças arqueológicas de uma só região do vasto território brasileiro e suas conclusões só poderiam alcançar um verdadeiro valor quando sejam aplicadas a restos cerâmicos deixados por outros povos e outras culturas, como é nosso propósito futuro.

#### B. Breve história da aplicação do Efeito Mössbauer ao estudo de cerâmicas arqueológicas - Desenvolvimentos recentes.

Desde os primeiros tempos em que surge um enorme interesse dos cientistas pela aplicação do Efeito Mössbauer no estudo das estruturas cristalinas, meados de 1962, começam também as investigações dedicadas ao reconhecimento, mediante esta espectroscopia, de solos e principalmente sua aplicação ao estudo de argilas, matéria prima básica para fabricação de cerâmicas, tendo presente que elas contêm Fe numa proporção aproximada de 10% e que este elemento tem um isótopo,  $Fe^{57}$ , que possui excelentes qualidades para exibir um espectro Mössbauer. Com o desenvolvimento incessante dos trabalhos publicados, chega-se a certeza de

que o Efeito Mössbauer é um valioso método para reconhecer os diferentes tipos de argilas puras, em razão de que, cada uma possui um perfil próprio em sua resposta Mössbauer.

Mas, a partir de 1969, com o trabalho de Cousins e Dharmawardena (1) começa a aplicação desta espectroscopia no estudo de cerâmicas arqueológicas. Como uma primeira caracterização diremos que o material cerâmico está composto fundamentalmente de argilas e secundariamente, por resíduos orgânicos e material rochoso de origem ígnea. Estas argilas, por sua vez, geralmente são compostas de complexas misturas de argilas elementares e de impurezas entre elas, de diversos óxidos e hidróxidos de Fe, como consequência de que o artesão primitivo usava material recolhido de solos naturais, sem possuir condições que permitissem uma separação definida. Como consequência do processo de fabricação, as argilas se convertem em cerâmicas, quando ficam submetidas a fatores físicos variáveis como: 1º) exposição do material a temperaturas que oscilam entre 500 e 800°C; 2º) período de exposição considerável, com um lapso que varia de 2 a 5 horas; 3º) condições atmosféricas de forno.

Estas características próprias de fabricação de cerâmicas, unidas às características próprias do material de solos recolhido para sua confecção, serve como selo do artesão que a fabricou e, em consequência, identificarão as sociedades primitivas, posto que a técnica se transmitirá durante gerações, podendo, ainda, ser distinguidas diferentes fases arqueológicas de uma mesma cultura ou civilização, radicadas todas numa mesma região geográfica.

Tendo como base estes conceitos fundamentais, os primei-

ros investigadores da aplicação do Efeito Mössbauer nos domínios da arqueologia desenvolvem seus trabalhos definindo assim uma etapa inicial que podemos limitar entre 1969 e 1973.

Desde o ponto de vista físico e, correspondendo à linha de idéias expostas anteriormente, procura-se identificar nos espectros Mössbauer: a) os sítios cristalográficos de ions de Fe. b) seus estados de ionização ( $Fe^{+2}$  -  $Fe^{+3}$ ); c) seu deslocamento isomérico. Todos estes parâmetros serão reconhecidos através da comparação de compostos de Fe, já estudados anteriormente de forma exaustiva.

Mas, a partir do ano de 1973, dois grupos, um grego formado por A. Kostikas, N. Gangaş e N. Simopoulos e outro egípcio-húngaro, composto por N.A. Bissa, H.A. Sallam e L. Kesztnelyi, procuram novas direções nas aplicações do Efeito Mössbauer à arqueologia.

Com efeito, os dois grupos, de forma simultânea, introduzem três novidades: 1a) a vinculação dos espectros de cerâmica com sua matéria prima, a argila; 2a) as possibilidades de encontrar coincidências entre os espectros de argila e os parâmetros dos respectivos restos arqueológicos de cerâmica, achados na mesma região de onde tinham retirado a argila; 3a) pela primeira vez começa-se a interessar-se pelas populações magnéticas e paramagnéticas exibidas pelos espectros das cerâmicas na busca de regularidades entre elas.

O grupo grego é o que melhor metodiza suas investigações e, em sucessivos trabalhos, descobre duas evidências: 1a) a variação de populações magnéticas a respeito das paramagnéticas, tanto em argilas da região como em restos cerâmicos, com

respeito à temperatura na qual se realizam os espectros; 2a) essa mesma variação, mas somente com restos cerâmicos de sucessivas fases arqueológicas e históricas de uma mesma região na Grécia, a região Ática, vinculando-as ao tempo histórico-arqueológico. O trabalho correspondente de Kostikas, Simopoulos e Ganas, foi apresentado no Congresso Anual de Efeito Mössbauer em Bendor (2) e como resumo de seus estudos comparativos, exibem um gráfico que foi o principal guia de nossas investigações.

Nele, e utilizando o conceito de "fração magnética" que se define a seguir, com dados computados, extraídos dos espectros Mössbauer correspondentes:

$$R = \frac{\text{População estados magnéticos}}{\text{Pop.est.mag.+pop.est.paramag}} = \frac{\text{Área de superfície magnética}}{\text{Área da superfície total de absorções}}$$

Construindo um gráfico de valores de amostras de diferentes etapas arqueológicas-históricas, efetuadas em 3 temperaturas, vê-se claramente que existe um indício pelo qual as cerâmicas mais antigas possuem, para as três temperaturas, em geral, um valor menor que o R das mais recentes, parecendo existir um possível nexó entre R e o tempo.

Por seus resultados e em seu propósito de procurar uma explicação para este fato, eles preveem um comportamento semelhante ao típico mostrado por partículas superparamagnéticas que é um comportamento de partículas de tamanho menor que o da textura natural da argila e contém conceitos de domínios magnéticos com distribuição termicamente estatística (3).

Simultaneamente, surgem outros grupos de estudo (4) (5) colocando o problema de possíveis vinculações entre a temperatura à qual foram cozidas as cerâmicas com suas variações de deslocamento isomérico e momentos quadrupolares. Este problema é válido ainda hoje pois é notório que muitas das propriedades físicas que se modificarão com o tempo, nas cerâmicas, dependem do alto grau de temperatura em que foram cozidas originariamente.

Com efeito, existem duas faixas de temperaturas bem definidas para o cozimento das argilas. A primeira, que está abaixo de 900°C se caracteriza porque as estruturas fundamentais que a compoem, conservam sua formação original, produzindo-se apenas: 1º) - eliminação da água estrutural e absorção superficial (entre temperaturas ambiente e os 150°C); 2º) - perdas de hidroxilas (entre 250 e 800°C aproximadamente); 3º) - migração de cations e no caso do Fe, como consequência, formação de impurezas maiores que as normais. Na segunda faixa, acima de 1000°C, depois de produzidos os processos anteriores, ocorrem transformações para outros tipos de estruturas mais complexas, mais rígidas e formas cristalinas diferentes.

Finalmente, chegamos à situação atual: ainda não se pode estabelecer bases definidas para uma vinculação quantitativa bem assentada entre tempo arqueológico e parâmetros definidos por Efeito Mössbauer.

Consideramos que se chegou a um notável avanço em relação à profundidade de conhecimentos do processo de envelhecimento, fundamentalmente devidos ao grupo grego com um trabalho que é considerado de grande importância, apresentado no final de 1974 (6). Nele se vinculam o envelhecimento com a rehidratação

da argila e a de estados superparamagnéticos progressivos, ambos os conceitos traduzidos pelos valores tirados da fração magnética R nas experiências realizadas.

Apresentamos a seguir uma tabela extraída do trabalho de Janot e Delcroix (4), efetuado com o mesmo espírito que este parágrafo e que fornece, em linhas gerais, os principais compostos de Fe, presentes nas cerâmicas e os valores respectivos de três parâmetros que caracterizam um espectro Mössbauer: deslocamento isomérico, momento quadrupolar e interação hiperfina magnética feitas em duas temperaturas.

Tabela B.1

Position du fer	Spectre à la température ambiante				Spectre à l'azote liquide			
	aspect	H <sub>i</sub> (k Oe)	ε (mm/s)	2 ε (mm/s)	aspect	h <sub>i</sub> (k Oe)	ε (mm/s)	2 ε (mm/s)
Hématite massique	6 pics fins	315	0,58	0,17	6 pics fins	530	0,16	0,34
Hématite superparamagnétique 30 < d < 80 Å	2 pics ± dissymétriques élargis	0	~ 0,35	~ 0,55	6 pics	530	0,16	0,34
Goëthite massique	6 pics élargis	280 à 390	0,45	0,16	6 pics peu élargis	500	0,16	0,39
Goëthite superparamagnétique 80 < d < 150 Å	2 pics élargis ± dissymétriques	0	~ 0,40	~ 0,60	6 pics	500	0,16	0,39
Sites octaédriques kaolinite	2 pics élargis ± symétriques	0	0,30 à 0,40	0,45 à 0,60	2 pics	0	~ 0,45	~ 0,45
Sites tétraédriques kaolinite ou complexes	2 pics élargis	0	~ 0	0,60 à 0,90	2 pics	-	-	-

C. Antecedentes sobre a aplicação da análise termo-diferencial em Arqueologia.

A primeira notícia que se tem sobre a aplicação, deste tipo de espectroscopia em arqueologia é o trabalho de tese apresentado por Mme. Lilianne Courtois (7).

Este trabalho constitui um estudo completo de aplicação de todos os tipos de espectrometrias e técnicas qualitativas que podem dar informações sobre o material do qual são compostos os restos cerâmicos encontrados na Ilha de Chipre e correspondentes às fases arqueológicas do Bronze Antigo.

Quando apresenta os resultados obtidos pela aplicação da Análise termo-diferencial, o faz de forma simplesmente comparativa. Quer dizer, expõe os espectros chipriotas com outras amostras aproximadamente da mesma época, da Asia Central e Asia Menor e também com outras mais recentes da região do sul da França (Fig.C1).

Neles, a investigadora distingue três regiões: 1a) região endotérmica de baixas temperaturas, nas quais reconhece um pico bem definido, presente em todos os espectros, em uma faixa entre 120°C e 170°C, como consequência de um processo de desidratação da amostra ao ser exposta a temperaturas crescentes do espectrômetro); 2a) uma grande região exotérmica numa faixa entre 250°C e 600°C, não muito bem definida igualmente em todas as amostras e que... "é difícil interpretar unitariamente", segundo suas próprias palavras; 3a) uma região endotérmica (presente somente em algumas amostras), caracterizada por um pico



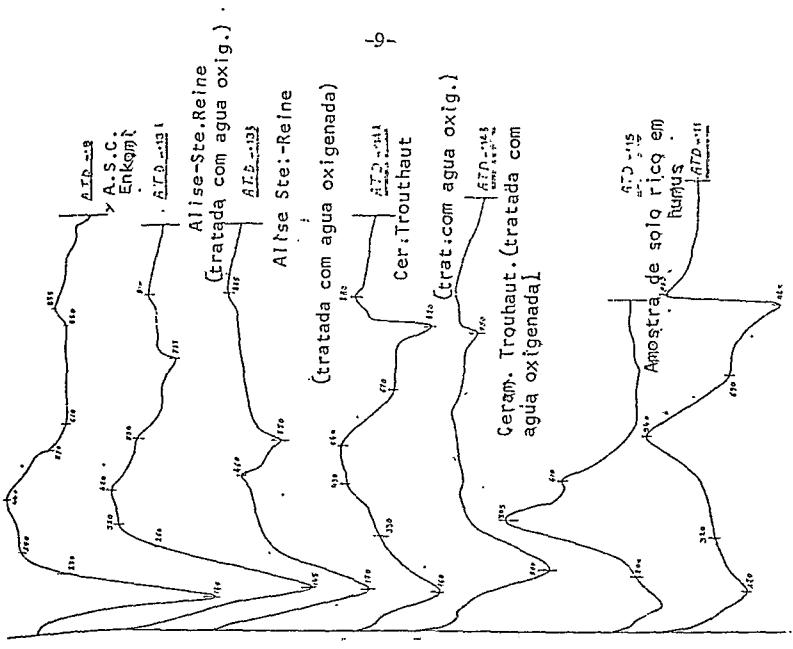
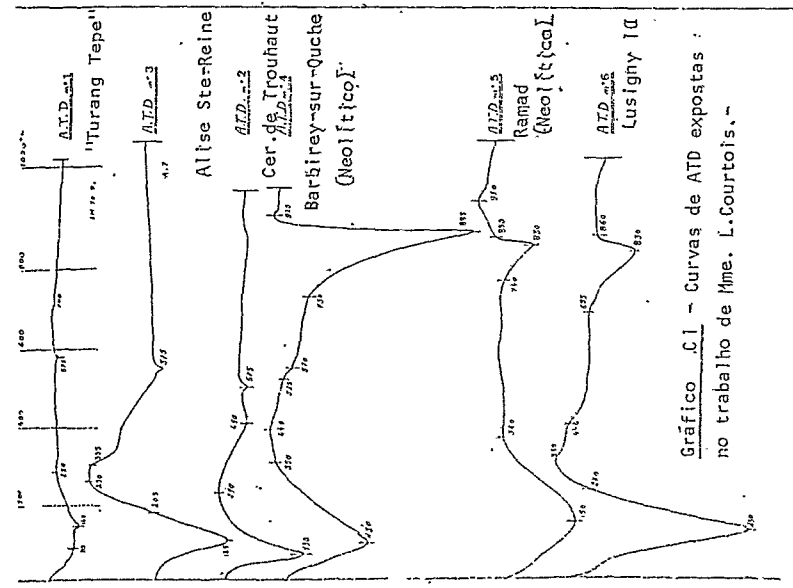


Gráfico C.I - Curvas de ATD expostas :  
no trabalho de Mme. L. Courtois, -

situado entre 750°C e 850°C que atribui à dissociação do carbonato de cálcio.

Um trabalho posterior de W.D. Kingery (8) sobre aplicação de Análise Termo-Diferencial em várias cerâmicas arqueológicas muito antigas e provenientes de diferentes lugares e amostras de solos da zona arqueológica foi apresentado recentemente. Seus resultados são muito imprecisos, mas em vários deles se reconhecem picos da primeira região, na classificação de Mme. Courtois (Fig.C2). Mas, o mais interessante do trabalho é a conclusão a que chega o autor, sem demonstração de fatos que o comprovem, e é que estes picos endotérmicos, a baixa temperatura, são devidos à água de hidratação das cerâmicas, fato que reconhece em cerâmicas cozidas originariamente na temperatura de 800°C e que "...readquirem muitas das características da argila não calcinada, processo que se realiza durante o decorrer de milênios". Estas breves frases, de fatos não demonstrados, serviram de incentivo ao desenvolvimento de nossas investigações na aplicação da Análise Termo-Diferencial para encontrar regularidades nos processos de rehidratação de cerâmicas.

Concordando com a afirmação de Kingery, Mme. Courtois (9) em uma breve nota, menciona a água reidratada, detectada pelos espectros por ATD, como consequência da reconstituição (ela usa a palavra regeneração) da argila presente na cerâmica, dando a este processo um valor preponderante nas transformações ocasionadas pelo envelhecimento.

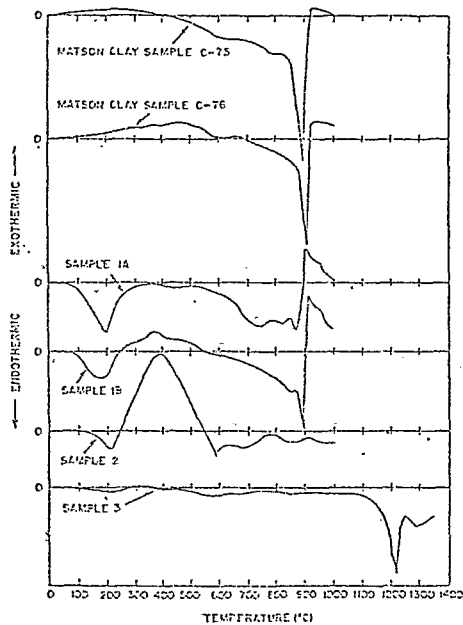


Figura C2 - Curvas de Análise Termo-Diferencial de amostras de argilas da região Tepe Sialk (C-75,C-76) e restos arqueológicos da mesma região (1A,1B,2) e de Tell Uqair (3), exibidas no trabalho de W.Kingery.-

## CAPÍTULO I

- 1.1 - As Cerâmicas arqueológicas da Foz do Amazonas.  
- Coleções do Museu Nacional e do Museu Goeldi.

Se bem que o presente trabalho esteja dirigido ao estudo de propriedades básicas das cerâmicas arqueológicas, não devemos esquecer que o fim último de nossos estudos é encontrar uma correlação entre parâmetros físicos quantitativos e o tempo, pressupondo que se possam utilizar no futuro como fatores de precisão nos estudos arqueológicos e antropológicos. Estas premissas nos induzem, como consequência natural, a apresentar o conhecimento que se tem de culturas e tradições arqueológicas da região onde se encontraram os restos cerâmicos que estudamos para comparar, no tempo devido, o resultado de estudos arqueológicos com os obtidos em nossas investigações.

Estes restos cerâmicos pertencem a sucessivos habitantes que popularam as ilhas da bacia do Amazonas, principalmente as ilhas de Marajó, Mexiana e Caviana (fig.1.1).

Nelas e segundo E. Galvão (10) se distinguem várias fases arqueológicas cujas origens se relacionam com grupos provenientes de culturas bem desenvolvidas da parte ocidental da América do Sul, na região andina, que descendo pelo Amazonas permaneceram naquela região.

Por fase arqueológica, segundo G. Wiley e P. Phillips (11), entende-se uma unidade arqueológica possuindo traços suficientemente característicos que a distinga de outras unidades semelhantemente concebidas que sejam da mesma ou de outras cul-

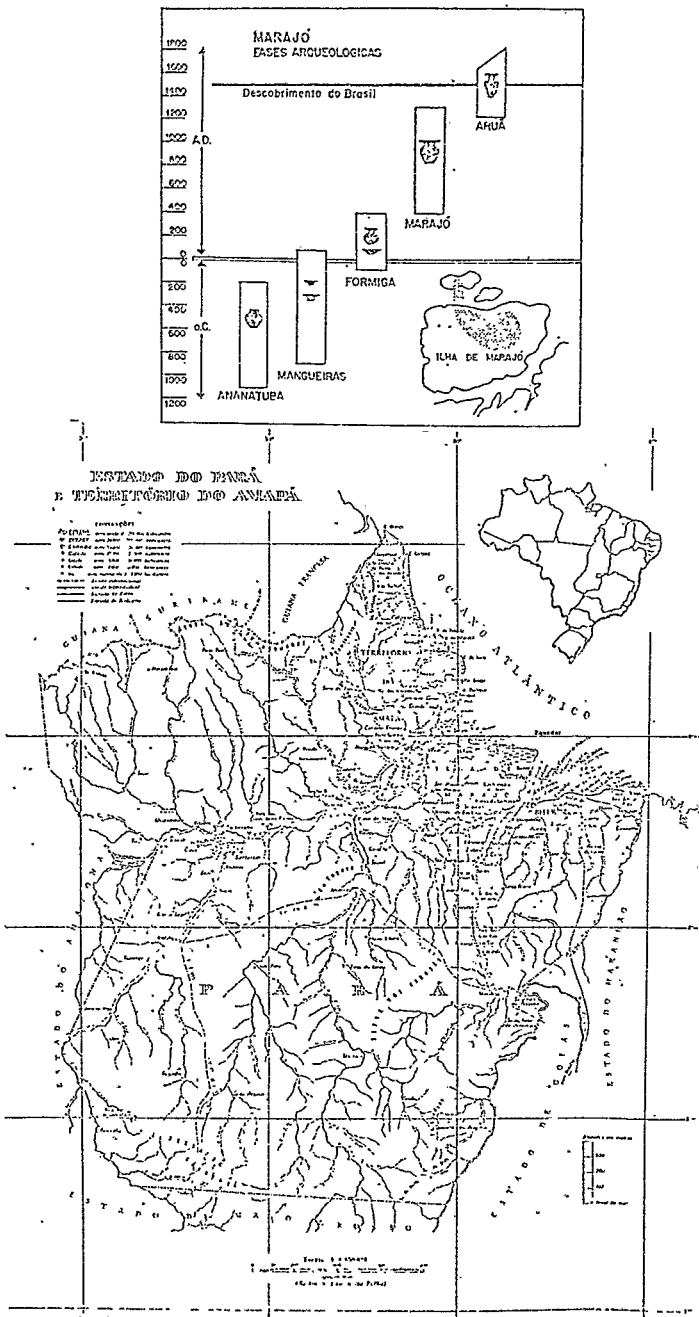


Fig.1.1)- Fases Arqueológicas e Mapa Geográfico da Bacia do Rio Amazonas.-

turas, limitadas a uma localidade ou região e cronologicamente limitada por sua vez a um intervalo de tempo relativamente breve.

Nas regiões centro-norte e sudeste de Marajó foram identificadas cinco fases arqueológicas correspondentes a 5 níveis de ocupação e alturas diferentes: Ananatuba - a mais antiga, Mangueiras, Formiga, Marajoara e Aruã. Destas, a Marajoara é a mais evoluída culturalmente, equiparando-se às demais ao nível cultural das modernas tribos amazônicas.

Fase Ananatuba - Provavelmente habitada por grupos que desconheciam a agricultura e a cerâmica, foi Marajó invadida por tribos que se estabeleceram na costa norte, penetrando para o sudeste até o rio Camará.

Mesmo nos lugares mais antigos a cerâmica já se encontra plenamente desenvolvida, indicando tratar-se de uma cultura vinda de fora da ilha. A cerâmica, em geral, é reconhecida por suas incisões características. Medições efetuadas com Carbono 14 revelaram uma antiguidade de 980±200 anos A.C.

É, até o momento, a mais antiga cultura com cerâmica da Bacia Amazônica.

Fase Mangueiras - Localizada também na costa norte, porém mais para o oeste da ilha de Marajó. Dai expandiu-se para a ilha Caviana, ao norte e para a área ocupada pela fase Ananatuba. A cerâmica, de boa qualidade, revela em alguns motivos ornamentais a influência da fase anterior. A duração dessa fase estende-se de 1000 A.C. a 100 A.D. aproximadamente.

Fase Formiga - Ocupou o território entre a atual cidade de Chaves na costa norte, estendendo-se ao lago Arari e cabeceiras dos rios Goiapi e Camará. As aldeias estavam localizadas em zona de Campos, algumas vezes tesos (aterros artificiais) de pequena elevação. A cerâmica é de qualidade inferior às fases anteriores, diferindo para cada lugar algumas formas e o tipo preferencial de decoração. Esta fase foi contemporânea à parte final da fase Mangueiras sobrevivendo na ilha de Marajó até cerca de 400 A.D.

Fase Marajoara - Com centro na margem ocidental do lago Arari, daí se expande em largo círculo. Os vasos, de pintura policroma ou ricamente ornados externamente por desenhos incisos e excisos, as tangas, bancos e estatuetas de cerâmica, são característicos dessa fase. O refinamento da técnica oleira indica a existência de artífices especializados. Ao chegar a Marajó esse grupo estava no ponto mais alto de seu desenvolvimento cultural. Daí para diante, sua história, segundo Meggers e Evans, é de declínio, até a absorção ou extinção pelos novos invasores de Marajó, os Aruã. Datações por Carbono 14 e outras evidências, atribuem a essa fase, uma duração de 400 A.D. até 1350. Estudos comparativos indicam a região entre Colômbia e o Equador como o provável centro de difusão da cultura dessa fase.

Fase Aruã - Originários do noroeste do continente, essas tribos ocuparam o Amapá, as ilhas Cavianas e Mexianá e a costa norte-oriental de Marajó. Ai subsistiram, até 1820, quando foram dominados e dispersados pelos conquistadores portugueses. A cerâmi-

ca, em geral, é pobre em suas concepções artísticas, sendo decoradas apenas as urnas funerárias.

Galvão diz, referindo-se aos grupos da ilha de Marajó: "O único documentário de sua existência é fornecido pelos depósitos de cerâmicas". O Museu Nacional possui uma ampla coleção de restos cerâmicos constituídos por tanga, vasos pintados, urnas antropomorfas, gargalos, fusaiolas, vasos lisos, etc.

Uma Comissão de Geologia, organizada em 1875, contri- buiu com figuras antropomorfas, todas pertencentes às fases mencionadas anteriormente. Mas o mais importante material arqueológico que esta instituição possui, é proveniente da coleção de Meggers e Evans (12).

A estes investigadores, B. Meggers e C. Evans, se deve o primeiro estudo sistemático, profundo, dos restos arqueológicos da Foz do Amazonas. De seus achados tiraram-se amostras para as primeiras datações por  $C^{14}$  e seus estudos serviram de base para a ordenação das diferentes fases descritas anteriormente.

Deles, denominada Coleção Evans, proveem as principais peças que o Museu Nacional possui com posição estatigráfica definida, quer dizer, com sua situação conhecida a respeito da profundidade do solo sedimentar da região, onde foram achados os restos.

Também destes investigadores provém a quase totalidade do acervo que possui o Museu E. Goeldi de Belém, composto de 25 peças inteiras ou reconstituíveis e de uma coleção seriada de "amostragem estatigráfica".



1.2 - Datação de cerâmicas arqueológicas pelo método de termoluminescência. Seu emprêgo no estudo dos restos da Foz do Amazonas.

Como fora mencionado no parágrafo anterior, a aplicação de métodos físicos para a determinação das idades de cerâmicas, foi aplicado nos restos cerâmicos das culturas da ilha de Marajó, pela primeira vez, utilizando-se o Método de Carbono 14.

De fato, esta técnica foi empregada, aplicando-se às amostras de 2 fases: Ananatuba e Marajoara, compreendendo três grupos, dois deles correspondentes à Fase Marajoara (Ilha dos Bichos e Frei Luis) e o terceiro para a Fase Ananatuba.

Posteriormente, e, contemporâneos a nossos trabalhos, foram realizadas datações, empregando a técnica de termoluminescência e em razão de que seus resultados foram utilizados com uma base de abscissas temporais em nossas investigações, é importante determo-nos no exame deste método.

### 1.3 - Espectroscopia por Termoluminescência

Logo depois dos trabalhos pioneiros feitos em Oxford (Research Laboratory for Archeology and the History of the Art) e em Riso (Centro de Pesquisas da Comissão de Energia Atômica da Dinamarca), a datação por termoluminescência aplicada aos domínios da arqueologia tem atingido um alto nível de precisão avaliada atualmente entre 5 e 15% de êrro na estimativa de idades.

Este progresso tem sido muito importante para a arqueologia

logia porque este método aplica-se às terras cozidas, isto é, a cerâmicas e outros restos arqueológicos cozidos no forno. Utiliza-se quando o método de Carbono 14 não pode ser aplicado devido a ausência de restos orgânicos ou naqueles nos quais existe evidência de que resultaria impreciso.

Conceitos fundamentais:

Chama-se luminescência a emissão por uma substância sólida ou fluida, de radiação eletromagnética (visível, ultra-violeta, infravermelha) como resultado de diversos tipos de excitação. As excitações que nos interessam aqui são as devidas a partículas emitidas pelos corpos radiativos. Em forma natural distinguem-se dois estados no fenômeno de luminescência:

- i) A excitação da rede eletrônica por partículas carregadas no decorrer da qual uma fração de suas energias são cedidas à rede.
- ii) A de-excitação ou restituição da energia acumulada, em parte sob a forma de emissão luminosa. Se o retorno ao estado fundamental do sistema se faz espontaneamente por meio de uma emissão luminosa, tal, que os dois estados são quase simultâneos, chama-se fluorescência. Se a de-excitação do sistema não se realiza espontaneamente, diz-se que ele fica num estado metaestável. É necessário então suprir-lhe energia extra para que retorne ao estado fundamental, transcorrendo um tempo mais ou menos longo entre a excitação e a de-excitação. Este fenômeno chama-se fosforescência.

A termo luminescência, que é a estimulação térmica de uma substância do tipo anteriormente citada, é uma forma de fosforescência.

forescência.

Os minerais que são capazes de produzir termoluminescência e se encontram em forma natural sobre a superfície terrestre são corpos cristalinos entre os quais podem-se citar o fluoreto de cálcio, feldspatos e as aluminas. Sua termoluminescência é explicada por alterações particulares que têm as redes cristalinas na forma de sua própria estrutura, ou seja, na rede cristalina podem existir defeitos em sua homogeneidade e regularidade periódica.

Assim, se num lugar determinado da rede se deveria encontrar um íon bem estabelecido e é notada a ausência deste, se diz que existe uma vacância. Outro tipo de defeito ocorre quando outro íon substitui aquele que se repete periodicamente na rede (impureza química). Existem outros tipos, mas para o fenômeno que estamos estudando só interessam esses dois e, em geral, podemos dizer que só interessam defeitos que: a) são capazes de atrair e reter elétrons que são liberados dentro do material pela radiação eletromagnética incidente. São chamadas armadilhas ("traps"); b) outros de natureza mais complexa que são capazes de armazenar e reemitir radiações, são os centros lumínógenos.

#### Mecanismos de Termoluminescência:

Daremos somente uma descrição geral do fenômeno de termoluminescência.

Os agentes de excitação da luminescência cristalina são as radiações provenientes da desintegração de radio-elemen-

tos naturais contidos dentro das rochas como restos, que geralmente são Urânio, Tório e Potássio 40. Os radio-elementos que formam a família do Urânio 238 e do Tório 232 se desintegram emitindo partículas carregadas  $\alpha$  e  $\beta$  e radiações  $\gamma$ . A desintegração do potássio 40 faz-se através da emissão ou da radiação  $\gamma$ . A passagem destas radiações dentro do mineral ioniza as camadas eletrônicas periféricas dos átomos. Entre os eletrons liberados alguns se fixam nos defeitos cristalinos dos quais não poderão sair sem uma energia extra. O número de eletrons recebidos pelas armadilhas varia com a quantidade de radiação recebida. Como resultado do aquecimento os eletrons são liberados das armadilhas e alguns deles excitam os centros lumínicos. Isto é, em essência, a termoluminescência.

#### Medidas com espectroscopia por termoluminescência

Unidades: Para medir a ação da radiação sobre os corpos utiliza-se o conceito dosagem que é a energia que ela deposita por unidade de massa do mineral que a recebe. A unidade de dosagem é o rad que representa uma energia de 100 erg/grama. O número de eletrons aprisionados dentro das vacâncias e, por conseguinte, de luz emitida logo após aquecida a peça a estudar é então proporcional à dosagem total de radiação recebida pelo mineral depois da última passagem por altas temperaturas.

Segundo H. Hamel e H. Valladas (13) podemos resumir o processo de termoluminescência da seguinte maneira:

- i) acumulação de uma energia latente dentro do minério pela ação das radiações  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$ .

- ii) Emissão de luz durante o aquecimento até aproximadamente 500°C do minério, que é proporcional à dosagem de radiação recebida.

Na prática, a medida é a união de duas operações: aquecimento da amostra e medida da luz que ela emite (fig.1.2).

#### Operação do aquecimento:

Coloca-se a amostra sobre uma placa capaz de aquecê-la por meio de resistências elétricas e dentro de uma câmara escura. O sistema de aquecimento está feito para uma resposta linear da temperatura.

Deve-se efetuar isto sempre numa atmosfera neutra, a fim de evitar a ação do oxigênio do ar que poderia suprir a produção de luz parasita pela combustão da matéria orgânica, incluídas dentro da cerâmica, entre outros fenômenos parecidos.

#### Medida de I:

A medida da intensidade luminosa é realizada por uma fotomultiplicadora onde o foto-catodo recebe os fotons emitidos pelo minério e os transforma em pulsos elétricos. Eles constituem uma corrente que representa o fluxo luminoso emitido pelo minério. Esta corrente é medida pelo registrador XY, obtendo-se uma curva da emissão luminosa proveniente da amostra ao longo do eixo Y e em função de sua temperatura, a qual é registrada simultaneamente ao longo do eixo X (fig.1.3).

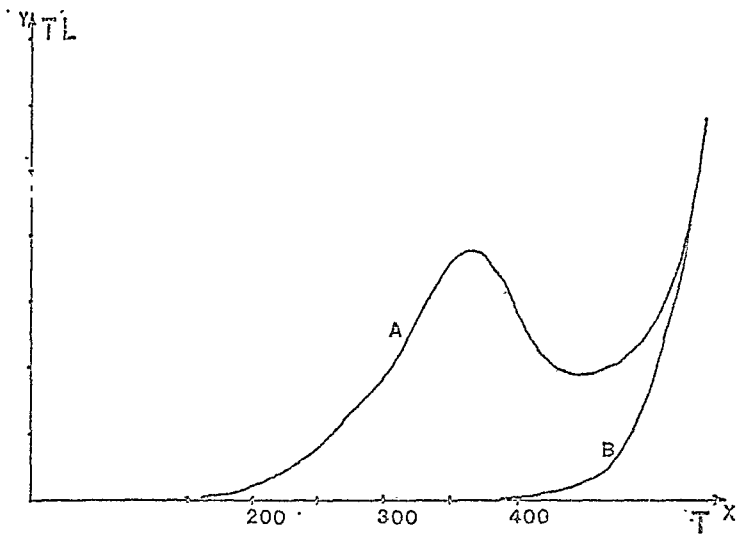


Figura Nº 1.2

A- Curva de termoluminiscência natural de uma amostra de quartzo.

B- Emissão térmica do suporte (corpo negro).

Descrição de uma medida :

A fig.1.3 mostra a emissão de termoluminescência natural (TLN) de uma amostra de 'quartzo cozida ao forno (curva A).

A emissão luminosa começa aproximadamente em 200°C e apresenta dois picos à 240°C e a 325°C. Eles correspondem cada um a uma família de vacâncias liberando seus eletrons a estas temperaturas bem determinadas.

Perto dos 400°C a emissão luminosa cresce rapidamente. Ela não provém já do minério, mas do seu suporte que começa a mostrar uma cor vermelha escura à 500°C.

Se se faz um segundo espectro com o mesmo material da amostra, não se observam mais picos de emissão termoluminescente. mas sim repete-se a emissão térmica do suporte (curva C).

Deve-se então subtrair da emissão da amostra este último espectro do suporte.

Se se irradia artificialmente no laboratório a mesma amostra e se faz novo espectro, obtém-se a curva B. A emissão luminosa começa agora desde o princípio do aquecimento. Aparecem também dois picos à 110°C e 170°C, além dos já registrados anteriormente. Suas ausências na emissão TLN deve-se a sua instabilidade à temperatura ambiente. Se este espectro tivesse sido feito horas mais tarde de ser irradiado os dois picos não apareceriam por ter sido feita já a emissão espontânea. Para os dados, portanto, interessa somente a luz emitida acima de 300°C que é estável à temperatura ambiente. É a parte da curva que está sublinhada na fig.1.5 .

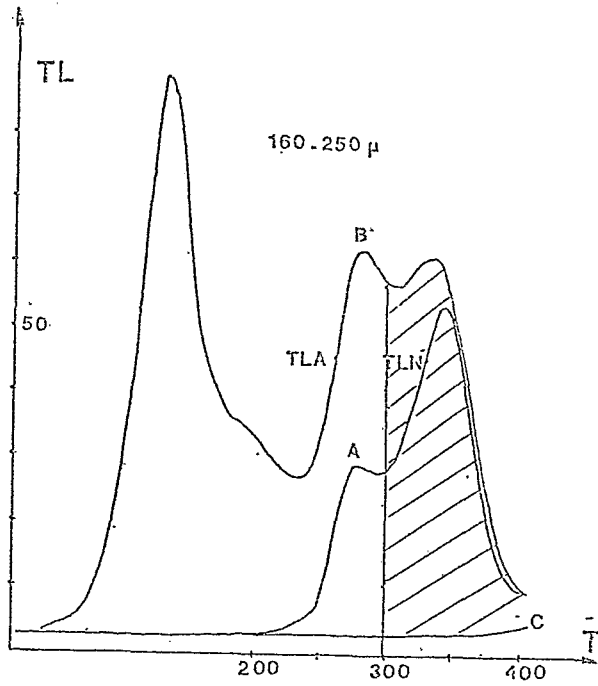


Figura Nº1.3-

- A - Curva de TLN de uma amostra de quartzo tratada com ácido fluorídrico.
- B - Resposta da mesma amostra a uma irradiação artificial.
- C - Emissão térmica do suporte (corpo negro).



Aplicação da termoluminescência à datação de cerâmicas arqueológicas:

Consideremos a situação em que se encontra uma cerâmica arqueológica sob a terra durante séculos. Os minerais que a compõem (argilas, quartzos, feldspatos e outros) estão sob o bombardeio constante, durante esse tempo, de radiações  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$  provenientes dos radioelementos (Urânio, Tório, Potássio) dentro da cerâmica e também do solo que rodeia a peça. Um aquecimento até 400°C-500°C libera a energia armazenada, devida a estas radiações sob a forma de uma certa quantidade de luz que é proporcional a dose total recebida após o instante final do último cozimento da cerâmica. A medida por termoluminescência permite deduzir a dose total de radiação liberada e se chama dose-arqueológica (D). Além disso, é possível determinar a quantidade de dose liberada anualmente (da) podendo-se calcular a idade da cerâmica:  $A = \frac{D}{da}$ .

Isto supõe evidentemente que o cozimento da amostra foi efetuado a uma temperatura elevada (400°C) para que seja apagado o efeito das doses anteriores ao último cozimento da cerâmica. Se assim não fosse, a cerâmica pareceria mais velha. Analogamente todo aquecimento posterior rejuvenesceria.

A determinação da dose arqueológica se obtém pela comparação da termoluminescência natural da cerâmica (TLN) com a obtida após a aplicação de doses de radiação conhecidas no laboratório, chamada termoluminescência artificial (TLA). De acordo com o gráfico 1.2 é possível determinar a dose arqueológica. A dose total por vez se divide em dose interna, que depende da con-

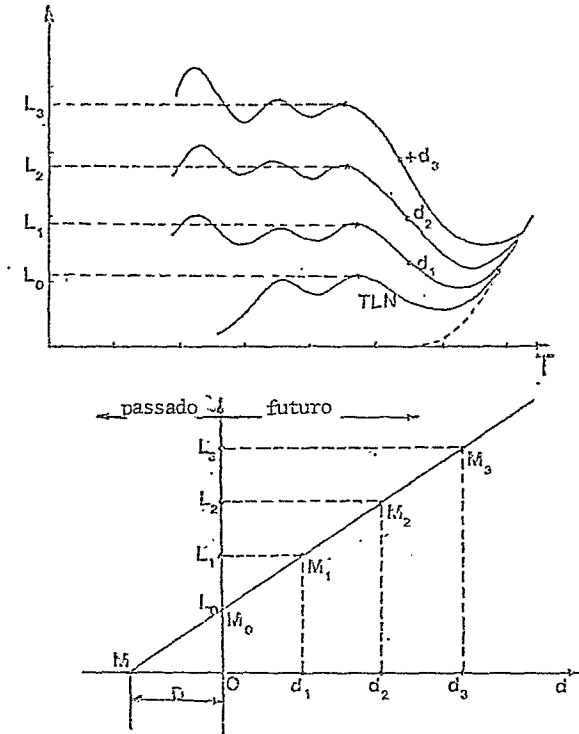


Figura N<sup>o</sup> 1.4

Determinação da dose arqueológica

Os pontos  $M_0, M_1, M_2, M_3$  representam respectivamente:

a luz  $L_0$  recebida na amostra n<sup>o</sup> 0 (TLN)

a luz  $L_1$  recebida numa amostra idêntica (n<sup>o</sup> 1) exposta à dose artificial  $d_1$ .

a luz  $L_2$  recebida numa amostra idêntica (n<sup>o</sup> 2) exposta à dose artificial  $d_2$ .

Os pontos  $M_0 (0, L_0)$ ,  $M_1 (d_1, L_1)$  estão sobre uma reta que se fosse prolongada, corta o eixo  $Od$  em  $M$ .  $OM$  representa a dose  $\beta$  equivalente à dose arqueológica.

centração em U, Th e K no interior do material cerâmico e em dose externa, formada de raios penetrantes, geralmente  $\gamma$ , provenientes dos mesmos radioelementos dispersos no solo vizinho às peças arqueológicas soterradas e aos raios cósmicos cujo efeito decresce com a profundidade da terra.

Previamente à medida da dose arqueológica é necessária comprovar a ausência de dois fatores que podem induzir erros nas medidas que são: 1) a ausência de dissipação espontânea (Fading); 2) a ausência de luz parasita nas medidas. Para controlar estes defeitos existem provas precisas (prova do Plateau).

#### Determinação da dose arqueológica:

Durante o tempo em que está sob a terra, a cerâmica está submetida a vários tipos de radiações:  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  e raios cósmicos. No laboratório dispõe-se de uma fonte de radiação  $\beta$  ( $Sr^{90}$ ) que serve para simular os resultados das ações daquelas radiações reunidas. A dose  $\beta$  do laboratório, que induz a uma termoluminescência igual a TLN é chamada de dose  $\beta$  equivalente à dose arqueológica induzida pelos quatro tipos de radiações já mencionadas.

Praticamente, para determinar D. parte-se de amostras de igual peso da mesma cerâmica. Uma dessas amostras serve para a medida da TLN, as outras para as medidas do efeito de irradiações  $\beta$  variáveis, não medidas ainda, onde seu efeito, portanto, compara-se ao da TLN. Na fig.1.4 têm-se reunidas as seguintes curvas:

1, a curva TLN de uma amostra não irradiada (TLN)

3. as curvas de TL de amostras que têm recebido as doses artificiais  $d_1, d_2, d_3$ . Foi representado no gráfico inferior as intensidades luminosas  $L_0, L_1, L_2, L_3$  medidas em função das doses aplicadas  $d_1, d_2$  e  $d_3$ .

Em geral os pontos  $L_1, d_1$  situam-se sobre uma reta. É suficiente prolongar esta reta até o eixo  $0d$  para obter uma interceptação que define uma dose extrapolada. Esta será  $D$  ( $D = OM$ ). Em essência, este é o método, mas é necessário somar à dose arqueológica um pequeno valor de correção.

Determinação da dose anual de radiação:

Para poder aplicar a fórmula geral da "idade" precisamos agora conhecer a dose anual. Como mencionamos anteriormente, ela é formada de:

Dose interna ( $d_{int}$ ) devida às radiações de curto alcance:  $\alpha$  e  $\beta$   
Dose de vizinhança ( $d_{ext}$ ) devida às radiações  $\gamma$  produzidas por radioelementos depositados no solo circunvizinho à cerâmica enterrada e pelas radiações cósmicas. Considera-se a influência de um volume de solo equivalente a uma esfera de 0.60 m de diâmetro que rodeia a cerâmica.

Dose interna: a dose interna pode ser determinada de acordo com a seguinte subdivisão:

$$d_{int} = d_p + d_a \quad (1)$$

onde

$d_p = b_1 \cdot C(Th) + b_2 \cdot C(U) + b_3 \cdot C(K)$ , sendo  $C(Th), \dots$  as concentrações em  $10^{-6}$  g/g de urânio e potássio. Os símbolos  $b_1, b_2$  e  $b_3$  são

as doses específicas dos três radioelementos, que são tabelados (tabela 1.1)

Igualmente, a dose depositada pelos  $\alpha$  é somente:

$$d_{\alpha} = a_1 C(\text{Th}) + a_2 C(\text{U})$$

com o mesmo significado que para  $d_{\beta}$ .

Dose de vizinhança: Numa expressão análoga a da dose interna tem-se:

$$d_{\gamma} = g_1 C(\text{Th}) + g_2 C(\text{U}) + g_3 C(\text{K})$$

neste caso  $g_1$ ,  $g_2$  e  $g_3$  são as doses específicas da radiação  $\gamma$  em mR.

TABELA 1.1

	Número de $\alpha$ ( $\text{cm}^2/\text{ano}$ )	dose $\beta$ mrad/ano	dose $\gamma$ mrad/ano
Iório (1 ppm)	5300	2,41	5,04
Urânio (1 ppm)	18600	12,52	12,00
Potássio (1 %)		86,50	24,10

Somando as doses se terá, em consequência, a dose anual. As medidas das concentrações dos diferentes radioelementos por unidade de massa pode-se fazer por meio de vários métodos, mas o mais importante é o método radioativo.

1.4 - Datação por Termoluminescência de cerâmicas arqueológicas da Foz do Amazonas.

Para o estudo de cerâmicas arqueológicas das ilhas de Marajó foram utilizados fragmentos do acervo do Museu Nacional e do Museu Goeldi, correspondentes as três fases: Ananatuba, Mangueiras e Marajoara.

Com o objetivo de conhecer mais profundamente os processos que ocorrem no decorrer do tempo, realizamos uma análise química semi-quantitativa das diferentes amostras. Esta análise foi efetuada por método espectrográfico na Companhia de Pesquisas de Recursos Minerais. O resultado, apresentado nos gráficos 1.5-1.8 demonstra que, em geral, o conteúdo dos diferentes elementos químicos, dentro do material cerâmico, é o mesmo fundamentalmente no que se refere ao Si, Al e Mg, sofrendo uma oscilação entre 10% e 15% no conteúdo de Fe.

Dos dados se conclui que as cerâmicas são bastante uniformes do ponto de vista da composição de elementos químicos. É interessante observar que as amostras da fase Ananatuba, de maior antiguidade, comparativamente apresentam em geral uma concentração menor de elementos, o que poderia indicar que foram mais removidos pela ação do tempo nessas cerâmicas.

Em razão de não se possuir equipes apropriadas para tal fim, este trabalho foi realizado com o auxílio de equipe e pessoal especializado do Laboratório de Faibles Radioactivités de Gif-sur-Yvette, como também pessoal da CEA de França, Laboratório de Fontenay-aux-Roses, de Paris.

Um exame prévio revelou a presença de resíduos carboná

Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais - CPRM

Si	Al	Na
20 %	4 %	Inferior ao
amostras 3 e 4	c/pouca dif.	AGV
ligeiramente maior	amost.3 e 4	amostras 1=2=5=7
nas restantes	lige.inferior	" 6=8=9
20 %	nas restantes	amostra 4 = 3
	maior que 4 %	

Mod. 032

7530.0210.0629

Fig 1.5 - Resumo dos resultados do Análise Espectrográficos.

DATA: 12.11.75		ANALISTA: <i>Al</i>											LOTE N.º. III-É-163		FILME N.º.				
( 1 )	( 10 )	( 20 )	( 5 )	( 10 )	( 5 )	( 20 )	( 5 )	( 5 )	( 10 )	( 5 )	( 10 )	( 5 )	( 5 )	( 10 )	( 5 )	( 10 )	( 5 )	( 10 )	( 5 )
Br	Sr	Cd	Co	Ct	Cu	La	Mo	Nb	NI	Ni	Nb	Ni	Ni	Nb	Ni	Nb	Ni	Nb	Ni
8.7	9-14	16-21	23-28	30-35	37-42	43-44	51-56	57-58	64	64	59-63	59-63	59-63	59-63	71-76	77-79	79-80	79-80	79-80
1	8	15	22	29	36	43	50	57	64	64	63	63	63	63	76	79	80	80	80
2	10	20	10	10	50	50	5	10	20	20	30	30	30	30					
3	10	20	15	200	70	100	7	30	70	70	30	30	30						
4	10	20	7	150	50	50	1	15	30	30	15	15	15						
5	10	20	10	200	50	50	1	20	70	70	20	20	20						
6	10	20	30	200	70	100	1	30	100	100	30	30	30						
7	10	20	15	200	20	100	5	20	70	70	20	20	20						
8	10	20	20	200	100	70	5	30	70	70	30	30	30						
9	10	20	15	200	100	100	10	30	70	70	30	30	30						
10	10	20	15	200	100	100	5	30	100	100	30	30	30						
11																			
12																			
13																			
14																			
15																			
16																			
17																			
18																			
19																			
20																			
21																			
22																			
23																			
24																			

Resultados do Análise Espectrográfico.

O maior ou o valor registrado (limite superior de 40%)  
 O menor ou o valor registrado (limite inferior de 40%)  
 H = HURTOGRAMA  
 H = HSB DEFINIDA







Figura 1.9a- Curvas de TL de sete amostras de cerâmica Marajoara 48. (B) e de sete amostras de cerâmica Marajoara 162 (A)

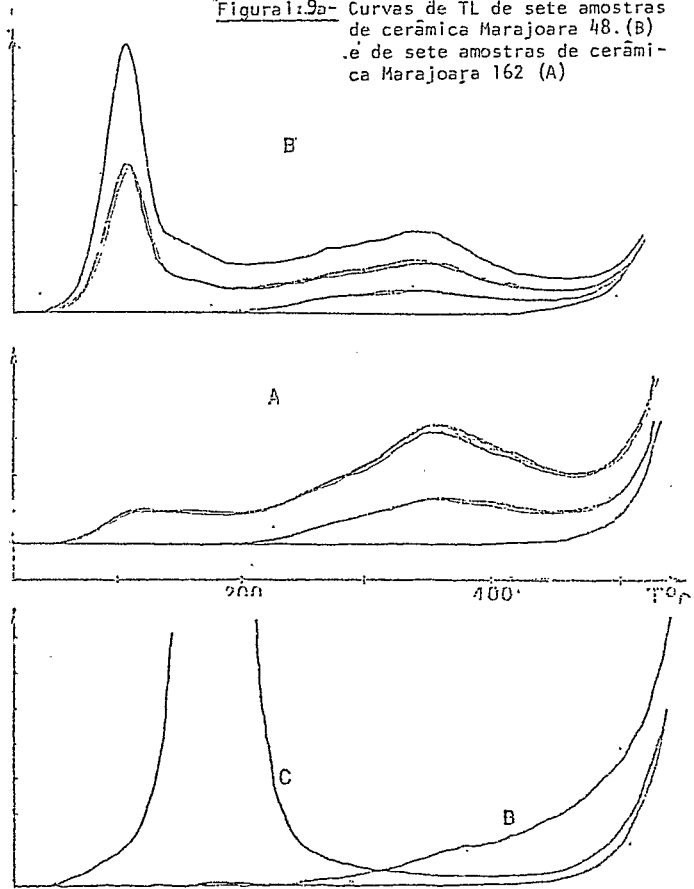
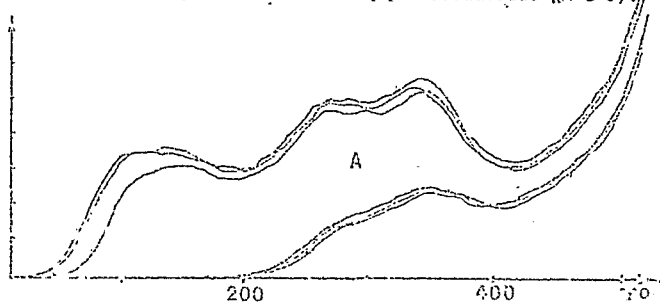


Figura 1.9b- Curvas de TL de amostras de cerâmica Marajoara 161, não irradiadas (B) e irradiadas (A e C).



ceos (bituminosos) e fragmentos micaceos na matriz cerâmica, que induzia a crer que a temperatura máxima a que as cerâmicas foram submetidas esteve abaixo dos 700-800°C.

Esta conclusão é sumamente importante, posto que, como se explicou anteriormente, o limite da temperatura prevista está abaixo da temperatura crítica de transformação total das estruturas naturais da argila das quais provém o material cerâmico.

As amostras investigadas foram fragmentos das Fases Amanatuba, Mangueiras e Marajoara, dos mesmos níveis estratigráficos ou seja, restos cerâmicos encontrados na mesma profundidade de material orgânico datados pelo Carbono 14.

Assim que pulverizadas, as amostras foram tratadas cuidadosamente a fim de evitar impurezas que pudessem distorcer os dados. Em outras palavras, procurou-se homogeneizar o material usado.

Duas series de curvas de termoluminescência são mostradas na figura correspondente às amostras Marajoara 48 e 162 (fig. 1.9a) e Marajoara 161 (fig. 1.9b).

Na Tabela 1.2 estão expostos os resultados. Na coluna 1 figuram os valores de  $\theta$  que é um fator de correção para a taxa de impregnação dos restos e do solo, em relação à umidade atual, sendo efetuado um promedio com respeito às variações climatológicas devidas à mudança de estações durante o ano.

Os valores de idade obtidos, figuram na coluna 4 com seus erros ao lado e na coluna 5 figuram os valores correspondentes obtidos com C-14, que, como é evidente, mantém uma coerência entre si, de modo geral.

TABELA 1.2

Cerâmiques	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	2930 ± 200
Ananatuba 79	1526 ± 5%	566 ± 7.5%	0,88	3063 ± 275	
Mangueiras 69	1612 ± 6%	647.5 ± 8%	0,92	3042 ± 275	
Marajoara 167	785 + 8% - ?	494 ± 9%	0,92	1730 + 200 - ?	1470 ± 200
Marajocara 162	610 ± 5%	748 ± 9%	0,88	928 ± 90	1370 ± 200
Marajoara 48	355 ± 5%	632 ± 9.5%	0,92	628 ± 70	1260 ± 200

A única amostra que não mantém esse paralelismo entre os dados encontrados por dois métodos diferentes é a de Marajoara 48 que dá por TL uma antiguidade de  $628 \pm 70$  anos por  $C^{14}$  e de  $1260 \pm$ . Contudo, o primeiro valor encontrado por TL, está mais de acordo com as predições arqueológicas que o valor encontrado por  $C^{14}$ .

Ainda, pela mesma técnica de termoluminescência, foram efetuadas em Gif-sur-Yvette datações preliminares de outras amostras de cerâmicas arqueológicas da Foz do Amazonas. Os dados obtidos, que estão indicados na tabela abaixo, mostram valores aproximados das idades das amostras, já que a margem de erro dessas medições não foi determinada.

TABELA 1.3

Cerâmicas	IDADES determinadas por TL
	Anos
Piratuba s/n	600
Piratuba 88	800
Marajoara 8300	1000
Marajoara 140	1000
Marajoara 160	1200
Ananatuba 47	3000
Ananatuba 33	3000
Ananatuba 54	3400

## CAPÍTULO II

### 2.1 - Espectroscopia Mössbauer - Conceitos fundamentais.

A espectroscopia Mössbauer é baseada na emissão (ou absorção) ressonante de raios gama, sem recuo do núcleo emissor (ou absorvedor). Fundamentalmente o método requer o uso de transições  $\gamma$  em núcleos rigidamente ligados em uma rede cristalina ou mesmo em materiais amorfos e vidros. Em geral, tais transições são acompanhadas por emissão de fonons, de acordo com os princípios de conservação da energia e do momentum linear. Existe, entretanto, uma probabilidade finita de que transições ocorram sem emissão simultânea de fonons (efeito Mössbauer), as quais são freqüentemente chamadas de "transições sem recuo", uma vez que nenhuma energia da transição é transferida.

A fração das transições sem recuo é teoricamente expressa por :

$$f = \exp - \frac{4\pi^2 \cdot \langle x^2 \rangle}{\lambda^2} ,$$

onde  $\lambda$  é o comprimento de onda do raio gama e  $\langle x^2 \rangle$  é a componente do deslocamento quadrático médio do núcleo emissor (ou absorvedor) na direção do raio gama. Mas  $\langle x^2 \rangle$  não é um observável, logo para cada modelo de sólido,  $f$  assume uma expressão particular.

A energia dos fotons emitidos sem excitação de fonons são determinadas principalmente pelas propriedades internas nucleares, mas são afetadas, como perturbações, pela distribuição de cargas elétricas externas ao núcleo, perturbações estas co -

hecidas como interações hiperfinas.

Esta espectroscopia, para ser realizada, necessita experimentalmente de uma fonte de emissores gama e de um absorvedor desta radiação. Utiliza-se uma fonte monocromática que constitui uma referência para analisar as interações hiperfinas que ocorrem no absorvedor, que é sempre da mesma natureza que o núcleo emissor, porém no estado fundamental.

Nem todos os núcleos emissores possuem as condições apropriadas para a espectroscopia Mössbauer. O núcleo mais comumente usado é o  $^{57}\text{Fe}$ , cujo nível de transição gama usado na ressonância Mössbauer é de 14,4 keV, sendo sua largura de linha de cerca de  $10^{-5}$  eV e sua vida média é de  $98 \times 10^{-9}$  segundos. Sua largura de linha natural ( $10^{-8}$  eV) é muito inferior às perturbações de energia da radiação gama provocadas pelas interações hiperfinas entre o núcleo e a própria distribuição de carga eletrônica ao seu redor. (O esquema simplificado de decaimento do  $^{57}\text{Fe}$  está representado na fig.2.1).

A seguir daremos uma breve descrição dos principais parâmetros que determinam as perturbações, detendo-nos fundamentalmente nas interações hiperfinas magnéticas, base fundamental de trabalho com efeito Mössbauer aplicado a cerâmicas arqueológicas.

A Hamiltoniana da interação hiperfina possui três termos:

- a) uma contribuição de monopolo elétrico conhecido na literatura como deslocamento isomérico ("isomer shift");
- b) uma contribuição de quadrupolo elétrico;
- c) uma contribuição dipolar magnética.



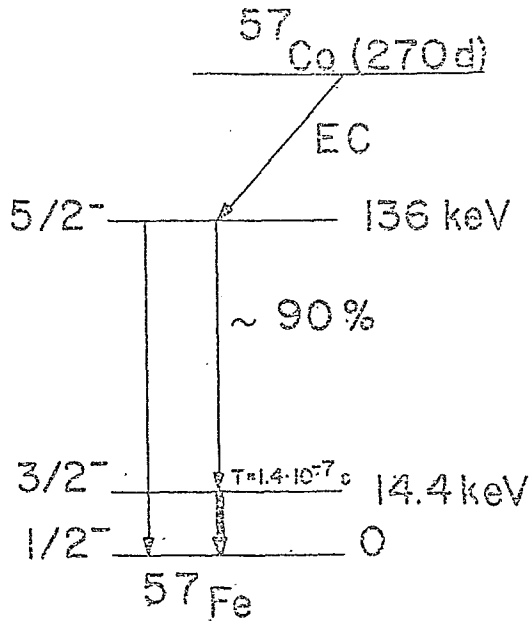


Figura Nº2.1- Esquema do decaimento do  $\text{Fe}^{57}$ .

O deslocamento isomérico manifesta-se como um afastamento do centróide do espectro de ressonância de velocidade zero e é consequência das diferenças de energias de interação coulombiana, entre o estado excitado e o fundamental do núcleo, como é ilustrado na fig. 2.2a).

O deslocamento isomérico de um absorvedor (A) em relação a uma fonte (F) é dado por :

$$\epsilon = \frac{2\pi 2c^2}{5} \{ \langle R^2 \rangle_{ex} - \langle R^2 \rangle_f \} \{ |\psi(0)|_A^2 - |\psi(0)|_F^2 \}$$

$\langle R^2 \rangle_{ex}$  e  $\langle R^2 \rangle_f$  são os raios quadráticos médios para a distribuição de cargas nucleares nos estados excitado e fundamental, respectivamente.  $Z$  é o número atômico do núcleo e  $|\psi(0)|^2$  é a densidade eletrônica no núcleo, que em primeira aproximação está representada pelos orbitais  $s$ .

No estado excitado ( $I = \frac{3}{2}$ ) o núcleo de  $^{57}\text{Fe}$  possui um momento de quadrupolo elétrico  $Q$ , com qual, submetido a um campo elétrico não simetricamente esférico criado pelas cargas elétricas externas quebra a degenerescência do nível ( $m_1 = \pm 1/2$ ,  $m_2 = \pm 3/2$ ), resultando, assim, duas transições permitidas ao estado fundamental (fig. 2.2b). A separação dos níveis é o desdobramento quadrupolar  $\Delta E_Q$  :

$$\Delta E_Q = \frac{1}{2} e^2 q Q \left\{ 1 + \frac{1}{3} \eta^2 \right\}^{1/2}$$

onde  $q = V_{zz}/e$  é a componente principal do gradiente de campo elétrico

$e$  = a carga do elétron

$\eta = (V_{xx} - V_{yy})/V_{zz}$  é o parâmetro de assimetria, escolhendo

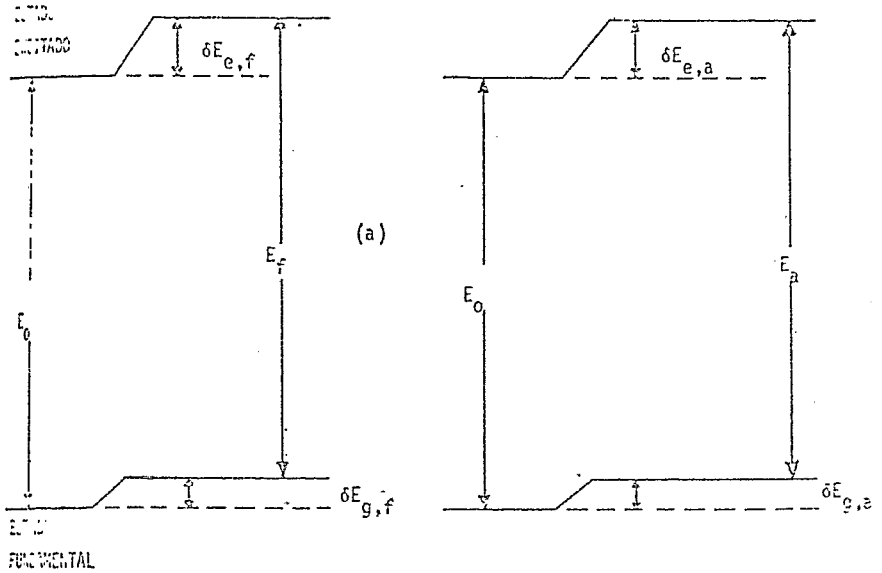


Figura 2.2a - Deslocamento dos níveis nucleares devido a interação monopolar (Coulomb) entre o núcleo e as cargas elétricas no núcleo.

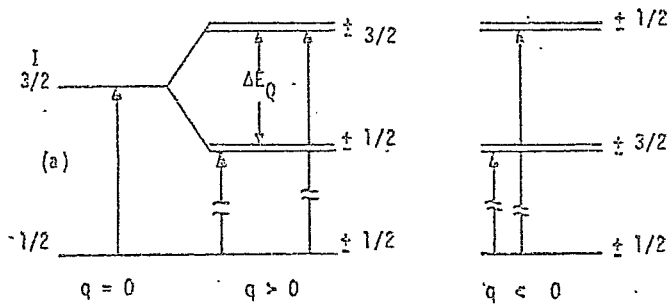


Figura 2:2b - Desdobramento dos níveis nucleares devido ao gradiente de campo elétrico axialmente simétrico ( $r_1=0$ ).

do-se:

$$V_{zz} \geq V_{yy} \geq V_{xx}$$

Q = tensor momento quadrupolar nuclear reduzido.

O desdobramento quadrupolar é uma medida do desvio da simetria cúbica. apresentada pelas cargas externas ao núcleo, que podemos dividir em duas classes:

- a) a distribuição das cargas próprias do íon. originadas em sua estrutura eletrônica;
- b) cargas de íons próximos ao ferro da rede cristalina.

Como consequência desta divisão expressamos o parâmetro em duas partes. introduzindo dois novos parâmetros:  $\gamma_\infty$  e  $\tilde{A}$  que, por suas ações, chamamos de fatores de anti-blindagem de Sternheimer.

Quando os núcleos possuem spin superior a zero e isto acontece com o  $^{57}\text{Fe}$  no estado excitado. existe um momento dipolar magnético  $\mu_n$  que é dado por :

$$\mu_n = g_n \beta_n I$$

onde  $g_n$  é um fator nuclear (razão giromagnética),  $\beta_n$  é o magneton de Bohr ( $eh/2Mc$ ) e  $I$  é o spin nuclear.

Este momento dipolar magnético interage com o campo magnético  $H_e$  criado pelos eletrons do próprio ion e por aqueles dos ions próximos, no caso de tratar-se de um composto com propriedades magnéticas.

A Hamiltoniana desta interação hiperfina se expressa

por

$$H = - \mu_n \cdot H_e = -g_n \beta_n I \cdot H$$

A interação magnética manifesta-se fenomenologicamente levantando totalmente a degenerescência dos níveis nucleares produzindo, em consequência e em sua forma mais geral, seis transições permitidas que se traduzem em seis picos de absorção (fig. 2.5a e 2.5b).

Estes picos têm aproximadamente a mesma largura, porém intensidades diferentes e para uma amostra com interação magnética pura sem orientação preferencial, a relação das intensidades das seis linhas do espectro é a seguinte, da esquerda para direita: 3:2:1:1:2:3.

O que assegura a possibilidade de detetar este tipo de interação é o tempo de relaxação dos spins atômicos, que é definido como o tempo compreendido entre duas posições diversas dos spins eletrônicos com respeito a seus possíveis estados de equilíbrio com a rede cristalina. Com efeito, sendo a referência o período da precessão de Larmor ao redor do campo  $H_e$  criado pelos elétrons, se o tempo de relaxação for menor que este período, o núcleo só verá em princípio um campo nulo, observando-se, em consequência, o momento quadrupolar com seu I.S., caso tenha caráter experimentalmente, mediante a espectroscopia Mössbauer e em sua forma mais geral, será observado um espectro caracterizando um composto paramagnético.

Quando se tem esse mesmo campo magnético aumentado por interações devidas aos ordenamentos cristalinos, que nos fundamentos da teoria dos domínios magnéticos se chama "interação de intercâmbio" ("exchange interaction"), esse tempo de relaxação aumenta. O aumento pode-se explicar de forma intuitiva considerando que a inversão dos spins eletrônicos não pode, nessas con-

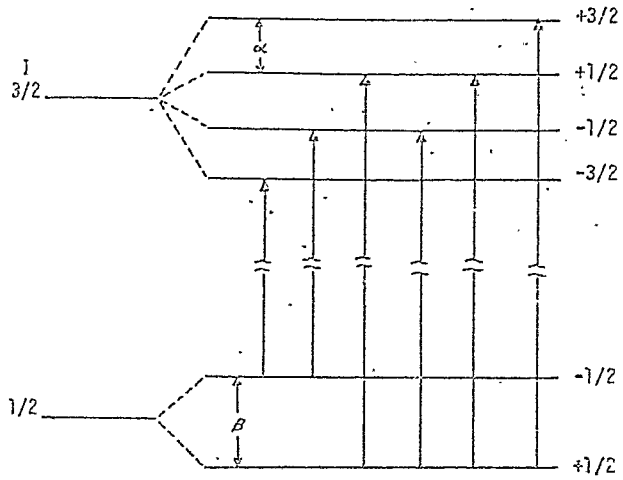


Figura 2.3a - Níveis de energia das interações magnéticas.

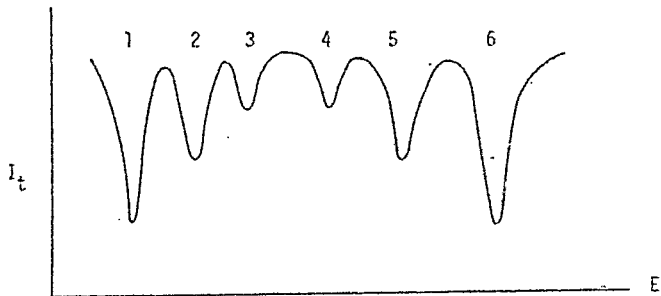


Figura 2.3b - Espectro típico Mossbauer do  $Fe^{57}$  com interações magnéticas.

ções. virar em forma mais livre devido ao número de íons ligados por este tipo de energia e por vínculos que ligam aos diferentes domínios nas partículas. Em consequência, com o aumento de tempo de relaxação, o núcleo verá agora um campo magnético permanente.

Porém, a situação já não é tão simples e deve-se ter presente dois novos fatores que podem afetar a capacidade de observação das transições do tipo magnético de núcleos feitas mediante o Efeito Mössbauer. Eles são: a) os tamanhos das partículas dos compostos usados nos espectros; b) a temperatura adotada para realizar estes espectros.

Existe uma extensa literatura sobre estes fatores que, conjuntamente, se denominam fenômenos de superparamagnetismo. Por ocasião de sua aplicação a nosso presente estudo, seguiremos o trabalho de N. Gangas, A. Kostikas e col. (5).

Nele estuda-se as dependências do tempo de relaxação vinculado aos espectros Mössbauer de minerais argilosos separados das amostras de solo extraídas numa localidade perto de Minas.

Se chamamos  $\tau_R$  o tempo de relaxação spin-rede,  $\tau_L = \frac{1}{\omega_L}$  o inverso da frequência da precessão de Larmor, cujo valor no caso de Fe é de  $10^{-8}$  segundos e  $\tau_\lambda$  a vida média da transição nuclear, deve-se cumprir, para poder observar um espectro magnético Mössbauer que :

$$\tau_R > \tau_L \quad \text{e} \quad \tau_R > \tau_\lambda$$

Como no caso dos espectros de minerais argilosos e neste super-relaxação de espectros magnéticos com paramagnéticos

superparamagnéticos, deve-se adotar uma descrição estatística para  $\tau_R$ .

Neste momento é preciso aclarar que:

- o tempo de relaxação para os estados paramagnéticos e superparamagnéticos sempre é menor que o tempo  $\tau_L$ ;
- mediante o emprego do Efeito Mössbauer, em forma exclusiva, não é possível distinguir esses dois estados diferentes.

Portanto, Gangas e col. empregaram outros métodos para tratá-los utilizando somente os valores das populações superparamagnéticas no desenvolvimento posterior de seu trabalho.

A teoria fornece a seguinte relação que será nosso ponto de partida:

$$\tau_R = \frac{\tau_L}{a} \exp \frac{Cv}{kT}$$

onde:

- volume da partícula
- temperatura da amostra
- número de direções de fácil magnetização ("easy direction") das partículas-domínios magnéticos
- constante de anisotropia
- constante de Boltzmann

Por simples consideração das relações entre  $\tau_R$  e  $\tau_L$ , conclui que  $Cv = E$  é a barreira de energia para inversão da magnetização entre duas direções. Com efeito, se vê que para uma baixa temperatura, a diminuição do volume da partícula implica uma diminuição de  $\tau_R$  e pode-se ter num dado momento  $\tau_R \leq \tau_L$ . Nesse caso não será observado o sexteto magnético.

Em forma intuitiva, é possível ter uma imagem simples do



que acontece: quando o tamanho da partícula, ao diminuir, atinge o tamanho do domínio magnético e estando já livre de seus vínculos com os demais domínios, pode agir independentemente e portanto orientar-se estatisticamente nas direções preferenciais de magnetização, mudando de posições de acordo com a conservação do equilíbrio termodinâmico (dependendo em consequência da temperatura). Possui assim um tempo de relaxação curto e, então, desde o ponto de vista Mössbauer, atua como se fosse uma espécie paramagnética. Isto, por sua vez, nos indica que o fator C está vinculado à temperatura.

Tendo presente isto e, supondo uma distribuição estatística Lorentziana dos volumes das partículas naturais de argilas, os autores e colaboradores conseguem ajustar a teoria mediante os dados experimentais fornecidos pela espectroscopia Mössbauer. Para isto, definem o conceito de "fração superparamagnética" que é a razão entre a área superparamagnética dos espectros Mössbauer, proporcional às populações nesses estados, com respeito a área total (área magnética mais área superparamagnética).

Pode-se apreciar isto na fig. 2.4 e na Tabela 2.1 extractadas desse trabalho. É interessante notar que um parâmetro que define a distribuição Lorentziana correspondente ao valor 0.5 da fração superparamagnética (logo nos trabalhos posteriores será usado seu complemento, a fração magnética, que naturalmente tem o mesmo valor). A este número da fração superparamagnética eles chamam de "blocking temperature" e corresponde a temperatura onde atinge seu máximo a distribuição Lorentziana. No seu trabalho corresponde a 265°C.

TABELA 2.1

Mössbauer absorption area of the clay fraction

Temperature T in °K	2		3		4		5		6		7	
	magnetic part of oxides		Total		Paramagnetic part of oxides		Total of oxides (Magn. + param.)		Total of oxides (Magn. + param.)		Superparamagnetic Ratio R(T) in %	
					Lattice	Oxides						
295	1.77 <sup>±</sup> 0.06	8.77 <sup>±</sup> 0.4	3.56 <sup>±</sup> 0.15	5.21	6.98	75 <sup>±</sup> 7						
236	7.05 <sup>±</sup> 0.7	7.35 <sup>±</sup> 0.4	4.77 <sup>±</sup> 0.2	2.59	9.64	27 <sup>±</sup> 3						
200	7.13 <sup>±</sup> 0.4	6.99 <sup>±</sup> 0.4	5.07 <sup>±</sup> 0.25	1.92	9.05	21 <sup>±</sup> 2						
144	7.25 <sup>±</sup> 0.4	6.82 <sup>±</sup> 0.3	5.86 <sup>±</sup> 0.25	0.94	9.23	10 <sup>±</sup> 1						
77	3.76 <sup>±</sup> 0.4	6.01 <sup>±</sup> 0.3	5.65 <sup>±</sup> 0.25	0.36	8.62	4 <sup>±</sup> 0.4						

Tabela retirada do Trabalho de Gargas, Kostikas e col. onde se exibe a diminuição gradativa da fração superparamagnética com a temperatura.

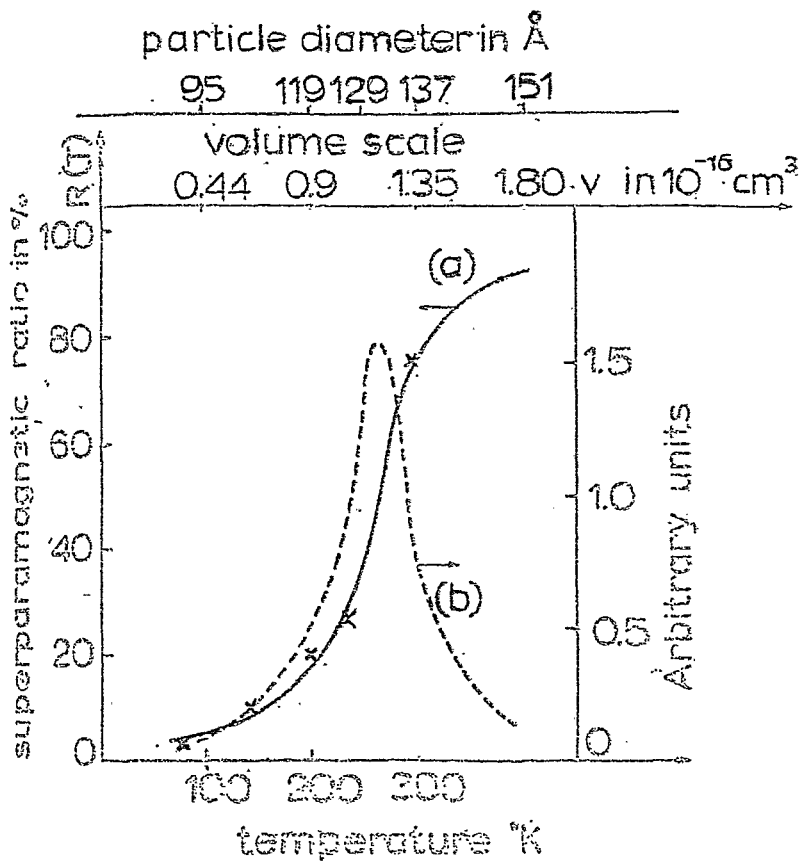


Figura 2.4- (a) Fração Superparamagnética em relação a Temperatura.

(b) A função de distribuição de tamanho de partícula.

A teoria demonstra que (b) é a curva derivada de (a).

Estes dois conceitos - fração magnética e "blocking temperature" - são as bases quantitativas para uma possível relação futura do Efeito Mössbauer com respeito ao envelhecimento do material cerâmico.

... - Instrumentação e Técnicas usadas na Espectroscopia Mössbauer.

Foram empregados dois espectrômetros. o primeiro, sen-  
do mais rudimentar, foi utilizado como um primeiro passo exploratório no reconhecimento de cerâmicas e argilas. Logo depois, já em uma sistemática, foi utilizado outro espectrômetro mais complexo, com instrumentos apropriados para estudar o comportamento das amostras a baixas temperaturas.

... - Espectrômetros Mössbauer

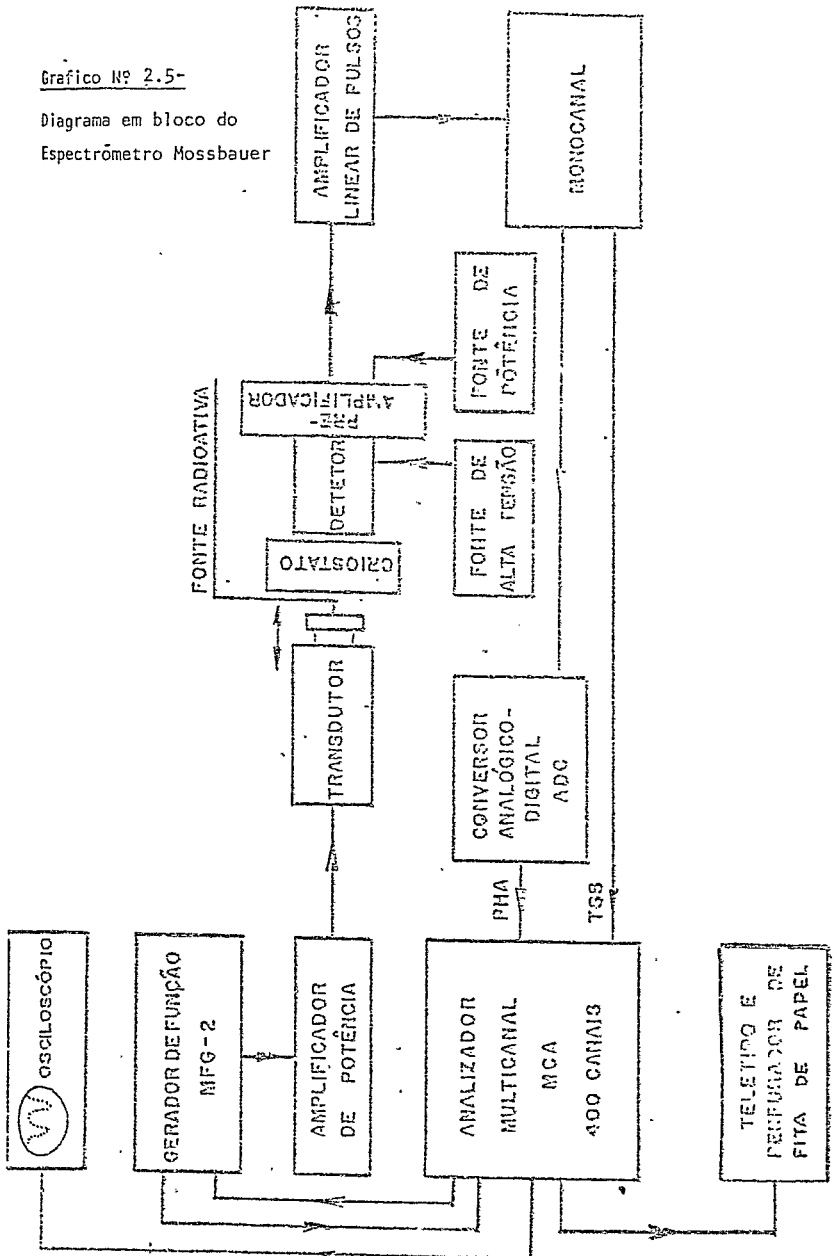
No primeiro, usa-se um transdutor ELSCINT, que se move com aceleração constante, onde o gerador de função de onda controla tanto o movimento da fonte como o avanço de canais. Os dados são coletados em um multicanal RIDL Nuclear Chicago de 400 canais operando em regime de "multi-scaler". O diagrama de bloqueio é dado na fig. 2.5. O detetor é uma fotomultiplicadora com cristal cintilador de NaI(Tl) de 0.4 mm de espessura. A fonte é <sup>57</sup>Fe difundida numa matriz de cobre, com atividade de 25 mC.

As calibrações foram feitas usando um absorvedor de Fe natural.

No segundo, usa-se um transdutor construído nos laboratórios da Universidade Técnica de Munique, que é excitado com um gerador de onda senoidal. O comando do avanço de canais é feito independentemente por um gerador de pulso de alta frequência.

Grafico Nº 2.5-

Diagrama em bloco do  
Espectrômetro Mossbauer



Os dados são coletados em um multicanal HEWLETT-PACKARD de 1024 canais, operando em regime de "multi-scaler". O detetor é um contador proporcional com mistura gasosa de Kr-CO<sub>2</sub> sob pressão e a fonte é de Co<sup>57</sup> difundida em paládio, com atividade de 10 µCi.

Um esquema geral do sistema destes aparelhos é exibido na fig. 2.5.

## 2.5 - Sistemas de Baixas Temperaturas - Criostatos

Para as medidas a baixas temperaturas foram usados dois tipos de criostatos: um para medidas à temperatura de nitrogênio líquido e outra para medidas à temperatura de hélio líquido.

### a) - Criostato de nitrogênio líquido

Permite realizar medidas e irradiações à temperatura de nitrogênio líquido (77K). É um criostato especial construído por Sulfrian e projetado pelo Prof. R.P.A. Muniz. Ele tem como características principais:

- carvão ativado na câmara de vácuo, o que dispensa bombeamento durante as medidas;
- dois pares de janelas que podem ser alinhadas alternadamente com a amostra sem prejudicar o vácuo: um par de janelas construídas em "mylar" para obtenção dos espectros Mössbauer e o outro com janelas de alumínio, usadas para irradiação com feixe de elétrons de até 2 MeV;
- existência de um segundo reservatório de nitrogênio líquido próximo ao suporte da amostra. Pode-se controlar a en-

- trada de nitrogênio líquido limitando-se o fluxo de nitrogênio gasoso que deixa este segundo reservatório;
- d - uma resistência para aquecimento, próxima ao suporte da amostra;
  - e - sendo pequena a capacidade para nitrogênio líquido (2 litros), para medidas noturnas foi necessária a elaboração de um sistema automático de transferência que permitisse medidas longas. Este sistema foi realizado pelo laboratório de baixas temperaturas do C.B.P.F.
  - f - um termo-par (cobre-constantan) para controle de temperatura de amostras.

Em condições normais de vácuo ( $10^{-6}$  mm Hg) e circulação de nitrogênio, a temperatura de amostra é de aproximadamente 4.2 K.

As amostras são colocadas dentro do criostato em câpsulas de cobre com vedação de fio de índio metálico e com janelas de alumínio de 0.01 mm de espessura.

O alumínio utilizado é espectroscopicamente puro, aumentando a condutividade térmica da amostra.

Estas janelas suportam o bombardeamento de elétrons e não absorvem muito a radiação de 14.4 KeV, devida ao  $Co^{57}$ .

b) - Criostato para hélio líquido.

Este criostato permite efetuar medidas a temperatura de hélio líquido. Neste caso, fonte e absorvedor ficam à temperatura de 4.2K. Pode-se também conseguir medidas à temperatura de 105K - 110K utilizando este criostato apenas com nitrogênio

na câmara externa, sem hélio na interna. O criostato utilizado foi construído pela Sulfin Cryogenics. Para realizar as medições, adaptou-se ao transdutor senoidal um longo tubo metálico que contém no seu interior uma haste fina que propaga o movimento oscilatório do transdutor.

A fonte e o absorvedor estão colocados na extremidade do tubo metálico, que, por sua vez, é mergulhado diretamente no reservatório de hélio. O tubo deve ser previamente resfriado a fim de reduzir a evaporação de hélio.

A câmara externa deve ser alimentada constantemente com nitrogênio líquido. O tanque de hélio tem uma capacidade de 4 litros e, em condições normais de vácuo ( $10^{-8}$  mm Hg) e alimentação de nitrogênio líquido, pode-se manter hélio líquido por 40 horas.

Através de um fluxímetro para gás pela perda de vácuo do sistema, pode-se perceber a evaporação total de hélio, que é recolhido num sistema fechado de circulação, permitindo o seu reaproveitamento para novas liquefações.

#### - Preparação de amostras.

Por simples inspeção visual dos restos cerâmicos observa-se que as secções transversais dos fragmentos não exibem homogeneidade, podendo distinguir-se duas zonas em sua espessura: a) zona exterior, superficial (até uma profundidade aproximada de 2mm) mostravam diferentes cores, inclusive nas mais modernas, com acabamento vitrificado, com cores simples e um pouco mais por dentro, às vezes, se notava uma cor acinzentada; b) zona interior: oferecia condições de homogeneidade em sua



textura e, em geral, de tonalidade vermelho clara para todas as amostras.

Como consequência desta divisão natural e a fim de unificar o material de provas se escolhe utilizar, permanentemente, a parte interior dos fragmentos.

Mói-se os restos correspondentes, procurando reduzi-los a um tamanho, o menor possível, de um grão, por imposições das condições para obter-se um bom espectro Mössbauer, depositando-os em capsulas de cobre com janelas de alumínio puro.

Programa aplicado de Computação.

O programa empregado para o ajuste dos espectros é original de K. Shenoy, cujo princípio é o de ajuste do espectro por Lorentzianas, mediante o método de mínimos quadrados. A subrotina discriminando as partes magnéticas e paramagnéticas. supõe, como ponto de partida, dois sítios magnéticos e dois sítios paramagnéticos, utilizando 14 parâmetros:

NI: número de contos de linha de base.

NI<sub>1</sub> \ 2 campos hiperfinos magnéticos.  
NI<sub>2</sub>

QS: momento quadrupolar

ISQ: deslocamento isomérico momento quadrupolar

IR: área em porcentagem da parte paramagnética

• largura metade parte magnética

MI<sub>1</sub> \ área dos picos magnéticos em porcentagem  
MI<sub>2</sub>

ISH1  
} deslocamento isomérico parte magnética  
ISH2

A: área pico magnética maior primeiro sítio/área total picos  
magnéticos primeiro sítio, área pico magnético maior se -  
gundo sítio/área total segundo sítio magnético.

v. largura de linha para interação quadrupolar.

A fração magnética, em consequência, se obtém efetuando-se a operação:

$$R = \frac{DH1 + DH2}{DH1 + DH2 + TQ}$$

### CAPÍTULO III

#### Espectroscopia por Análise Termo-Diferencial

##### Fundamentos de sua Teoria

Este tipo de espectroscopia, que de agora em diante chamaremos de ATD, foi utilizada a princípio como técnica auxiliar na procura de evidências que confirmassem as nossas primeiras idéias sobre os processos mostrados com a espectroscopia Mössbauer, em relação ao problema de envelhecimento do material cerâmico. Mas que depois demonstrou, por si mesma, que através do seu uso poderiam achar-se resultados interessantes nessa direção das pesquisas.

O seu princípio é baseado no fenômeno físico da formação de forças eletromotrizes devidas às diferenças de temperatura dentro dos condutores elétricos, isto é, pelo que se chama de termo-par. Consiste, essencialmente, na corrente elétrica que se estabelece quando dois cabos metálicos, de diferente natureza (ou de ligas metálicas diferentes) que estão soldados por ambas as extremidades, são submetidas a diferenças de temperatura. Pode-se justificar a existência desta corrente elétrica, numa aproximação fenomenológica, por simples considerações de equilíbrio termodinâmico.

Portanto, o espectrômetro consiste de um termo-par que, na região das soldas, tem dois recipientes: num deles deposita-se a amostra a ser analisada e no outro a substância padrão, que

deve ser um composto químico que não sofra mudança de fase na faixa de temperaturas a estudar. Intercalado num dos cabos do termo-par, tem-se um sistema para ampliar o valor da corrente (que, geralmente, é da ordem de miliampêres) e um sistema de registro automático do espectro (fig.3.1). Daqui por diante todo este sistema será chamado de "bloco".

Ambos os recipientes, com seus respectivos conteúdos, se encontram num recinto isolado termicamente, que garante, constantemente, o equilíbrio térmico em todos os pontos do sistema quando, com o decorrer do tempo, a temperatura é aumentada.

Neste espectrômetro é necessário fixar uma velocidade de aumento de temperatura, ficando, conseqüentemente, fixada, por sua vez, a velocidade de corrimento do papel no qual fica gravado o espectro, ou então a velocidade de movimento da caneta do registrador sobre o papel.

Essencialmente, o mecanismo do espectrômetro é o seguinte: prevista uma velocidade de aquecimento dentro do forno, quando sua execução é ordenada e não ocorrem reações físico-químicas devidas a este aumento, o registrador traçará uma linha paralela ao movimento do papel ou à base da caneta registrada. Isto se chama linha de base e corresponde ao equilíbrio dinâmico entre amostra e substância padrão. MacLenzie (15) determinou em forma teórica o valor dos parâmetros que intervêm no seu estabelecimento. A mudança de fase na amostra, durante o aquecimento, provocará um aumento de temperatura nela (reação exotérmica), rompendo o equilíbrio térmico dinâmico do sistema. Pode acontecer também que absorvendo calor a temperatura dinâmica seja menor que a do padrão (reação endotérmica). Em ambos os

casos se produzirá uma corrente elétrica no circuito do termo-par. Quer dizer que, quando existe essa diferença de temperatura, será estabelecida uma corrente no termo-par, que será amplificada e enviada a um mecanismo transdutor que ordenará movimentos da caneta registradora fora da linha de base. Para um lado desta linha, geralmente para cima, no sentido da escrita usual, serão registradas reações exotérmicas e inversamente, para baixo as endotérmicas.

Numa primeira aproximação qualitativa, se comprova que toda substância quimicamente pura possui um espectro próprio, e, portanto, possível, em consequência, seu reconhecimento quando este for um composto desconhecido.

Quando se quer fazer uma aproximação mais fina é preciso demonstrar que os picos do espectro obtido são proporcionais à energia de transformação de fase. Como estamos interessados em um pico especial, um pico endotérmico na região de 85°C a 130°C (em nossos espectros de cerâmicas brasileiras) que sabemos é devido à evaporação da água estrutural, devemos levar em conta esta teoria porque se a área do pico é proporcional à energia necessária para a transformação, consequentemente será proporcional à quantidade de massa presente no interior da amostra (Material, trabalho já mencionado, Grim e Bradley (15)).

Isto é muito importante para medições absolutas mas, sabendo que, em geral, todas as cerâmicas têm os mesmos parâmetros de condução do calor, apenas será de nosso interesse as variações relativas à quantidade de material cerâmico de uma dada amostra com referência unitária.

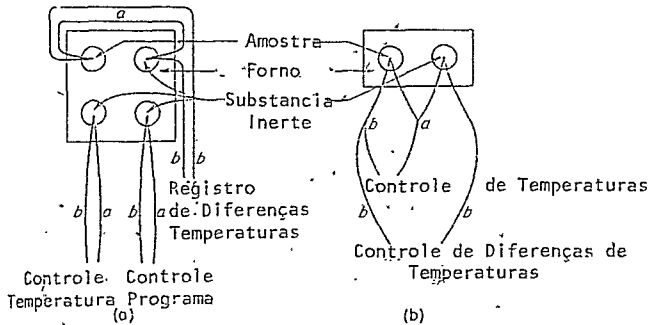


Figura 3.1 - (a) Parte fundamental do Espectrômetro ATD, como é usado na presente. (b) Sistema do Termopar usado nos primeiros tempos do ATD.

(a) Condutor de rodio-plantina.

(b) Condutor de platina.

- Aparelhos utilizados para Espectrometria de Análise Termo-Diferencial.

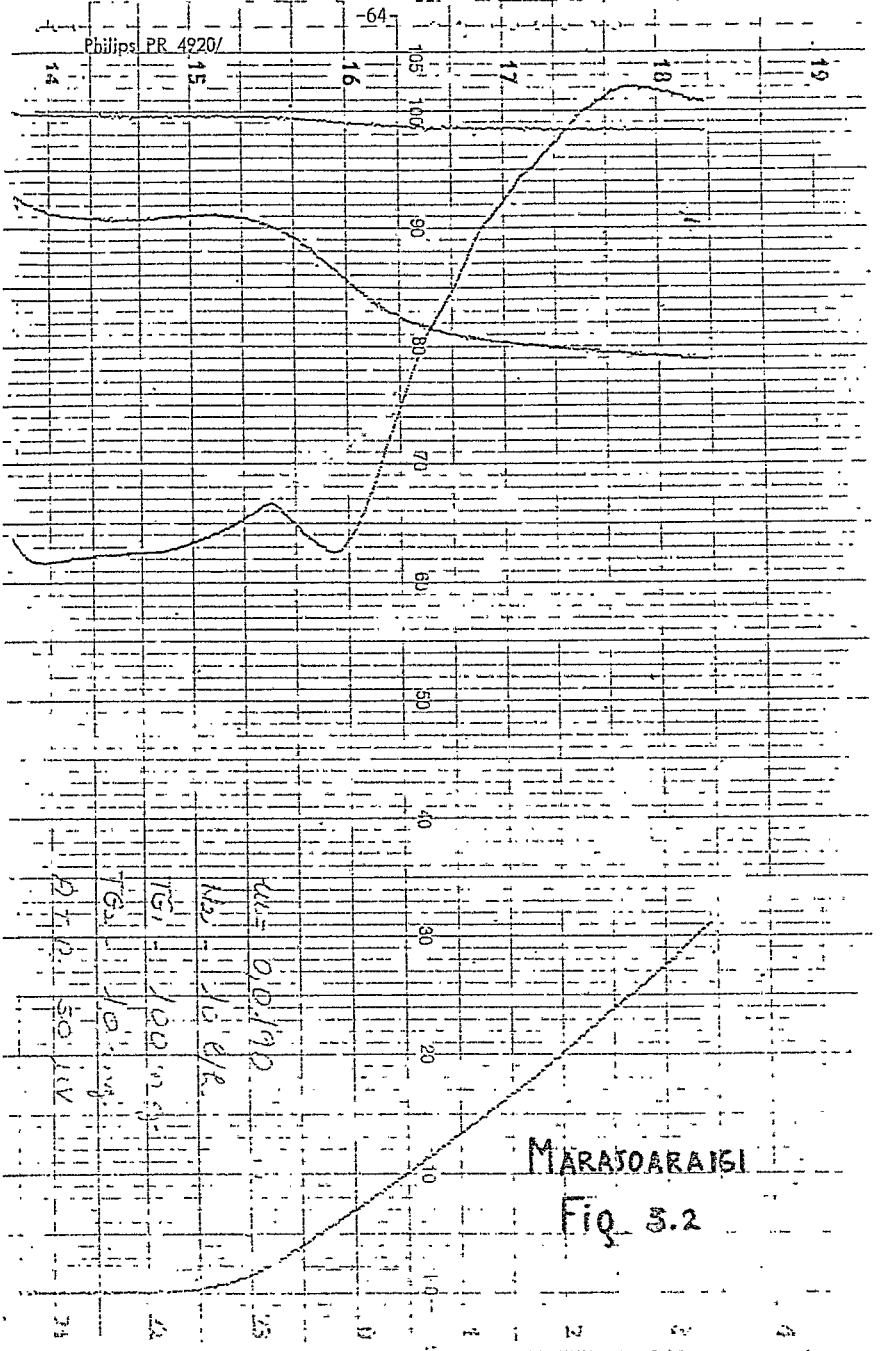
Foram utilizados dois espectrômetros: o primeiro, que consideramos o mais importante em relação aos resultados obtidos, é o Espectrômetro Mettler Modelo TAI-210, com Termoanalisador e Balança Termogravimétrica e com registrador de roda da Philips, do Instituto Militar de Engenharia. Este aparelho possui uma câmara especial para vácuo até  $10^{-3}$  de mercúrio, e é totalmente automático, podendo se programar previamente a temperatura máxima a ser alcançada pelo sistema e a velocidade de variação. A princípio foi programado para alcançar um máximo de  $400^{\circ}\text{C}$  numa velocidade de  $8^{\circ}\text{C}/\text{minuto}$ . Pelo fato de que, como se verá depois, não se descobre nenhuma particularidade notável na região acima dos  $200^{\circ}\text{C}$ , o programa foi mudado para uma temperatura máxima de  $400^{\circ}\text{C}$ , com a mesma velocidade. O vácuo previsto em realidade não chegava a ter um valor definido, pois apenas era

usado para eliminar resíduos de amostras anteriormente usadas . Como a câmara que contem os recipientes e o termo-par é total - mente hermética, simplesmente servia para nossos propósitos um rápido bombeio de vácuo. Depois, fazia-se correr, dentro dessa câmara, nitrogênio à razão de 10 litros por hora, o que foi feito para todas as medidas.

O outro espectrômetro utilizado foi o Espectrômetro TRACOR ATD-202 do Departamento de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro. O aparelho é apenas de Análise Termo-Diferencial e não é automático, podendo variar dentro do desenvolvimento do espectro a amplificação dos transdutores. Como o forno não é totalmente hermético e não tem vácuo prévio, foi observado que existia superposição de picos de umidade de absorção mediata e água estrutural, não podendo separá-los por ser o primeiro pico muito impreciso. Trataremos deste problema no Capítulo V.

#### Técnicas de Medidas

Como é possível ver num exemplo típico (fig.3.2) o começo do pico não segue diretamente da linha de base, mas quando este começa, devido à evaporação da água estrutural, começa outro pico maior, em forma mais lenta, que tem seu máximo em torno dos 700°C. Conseqüentemente, foi adotado, para determinar a parte superior da área, o critério de se continuar aquela linha do pico maior que recém começa com linha de base (Mackenzie, op.citada p.352) (Fig.3.3).



MARASOARAI

FIG 3.2



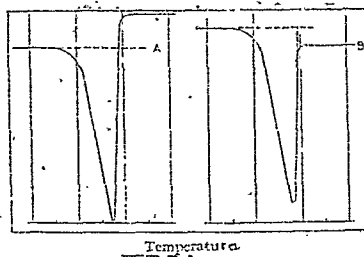


Figura 3.3 - Método para fixar os picos dos espectros por ATD: A - Limite quando a linha de base está acima da inicial. B - Limite quando a linha de base está abaixo da linha de base inicial. (Da obra de Mackenzie.)

;) Tendo em vista a necessidade do conhecimento das medidas relativas das áreas dos picos, sem, portanto, interesse nas grandezas absolutas das energias que eles representam, utilizamos aqui o método seguinte: os picos foram reproduzidos em papel milimetrado, recortados e pesados em balaça de precisão. Assim, a relação entre os pesos desses recortes representa a relação entre as áreas dos picos e portanto, a relação entre as energias.

#### CAPÍTULO IV

##### 4.1 - Resultados experimentais obtidos com Espectroscopia Mössbauer.

Nossas investigações nesta direção começam sob a influência dos trabalhos pioneiros de Eissa e Sallam e fundamentalmente do grupo grego, com os trabalhos mencionados nos capítulos anteriores.

Os primeiros espectros foram realizados com cerâmicas peruanas, de origem quechua e estudadas com o espectrômetro de canais, num intervalo de velocidades pequenas que permitiam ver somente a parte central dos espectros. Estes espectros tinham um caráter explorativo (exemplo deles se vêem nas figuras 4a e 4b) e como não foi possível conseguir dados sobre sua origem, antiguidade e fases arqueológicas, foi abandonada sua investigação, esperando no momento, já com dados mais precisos, continuar seu estudo.

Em geral, exibiam dois dubletes paramagnéticos, sinal de presença de dois sítios de  $Fe^{+3}$ , como também os picos centrais, de pouca intensidade em geral, típicos da resposta magnética.

Para poder continuar as pesquisas com restos de cerâmicas arqueológicas que possuíam bases de seu conhecimento mais firme, pensou-se em cerâmicas brasileiras, obtendo-se um grande grupo de restos, por gentileza da Professora M.C.M.C. Beltrão e pertencentes ao acervo do Museu Nacional.

Estas cerâmicas arqueológicas eram restos de culturas

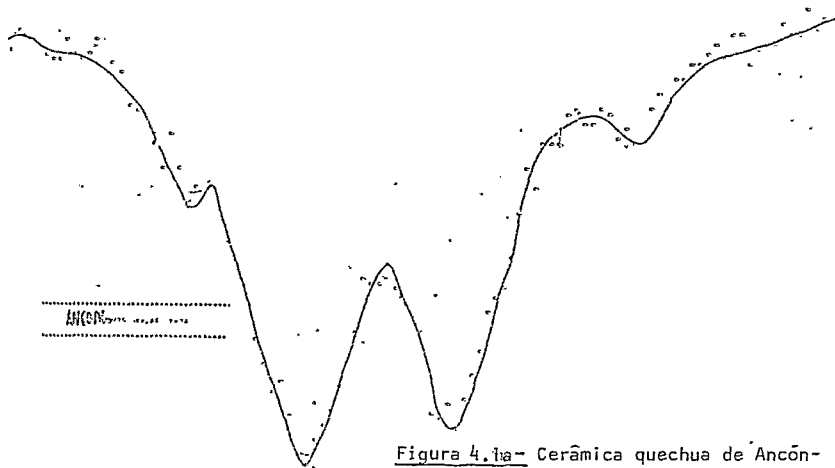


Figura 4.1a- Cerâmica quechua de Ancón-  
(Perú).

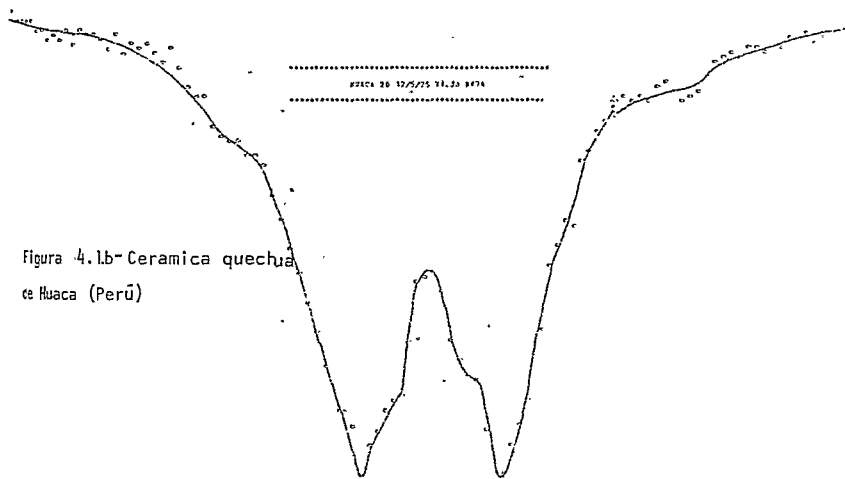


Figura 4.1b- Cerâmica quechua  
de Huaca (Perú)

indígenas que habitaram uma vasta zona do imenso território brasileiro, da região que ocupavam as tribos tupi-guaranís (Alto Paraná, atual Estado de São Paulo, Paraná, Santa Catarina e Rio de Janeiro), de grupos primitivos localizados no atual Estado de Minas Gerais. Outras pertenceram a povos do Maranhão, Amazonas e culturas da Foz do Amazonas (Culturas Marajoaras).

Com o começo do estudo destas cerâmicas se abandona definitivamente a atenção para o deslocamento isomérico e momentos quadrupolares, dirigindo-se nosso interesse para as populações magnéticas e paramagnéticas, em suas relações mútuas.

Isto quer dizer que nosso guia, a partir deste momento foram os trabalhos do grupo grego (2) (3) que se ocupavam desse tema e principalmente por ser o único indício até este instante, de possíveis relações entre tempo histórico e propriedades físicas exibidas por Espectroscopia Mössbauer ou seja o gráfico de frações magnéticas.

Começa-se por realizar em primeira instância os espectros, com o equipamento de 400 canais, com caráter exploratório. Alguns dos 15 espectros mais representativos são mostrados nos gráficos 4.2-4.6. Quando se realizam os trabalhos com restos de diferentes culturas de povos da ilha de Marajó se percebe uma certa correlação entre as populações dos estados magnéticos e a situação arqueológica, extraídos do trabalho de Meggers e Evans (fig.4.7 e por indicações aclaradoras da Profa. M.C.M.C. Altrão (Tabela 4.1). Amplia-se o número de amostras a analisar procurando estudar exemplares de todas as fases arqueológicas desta região. Utiliza-se para tal fim o espectrômetro de 1024 canais que oferece maior precisão e efetuando os espectros. co-

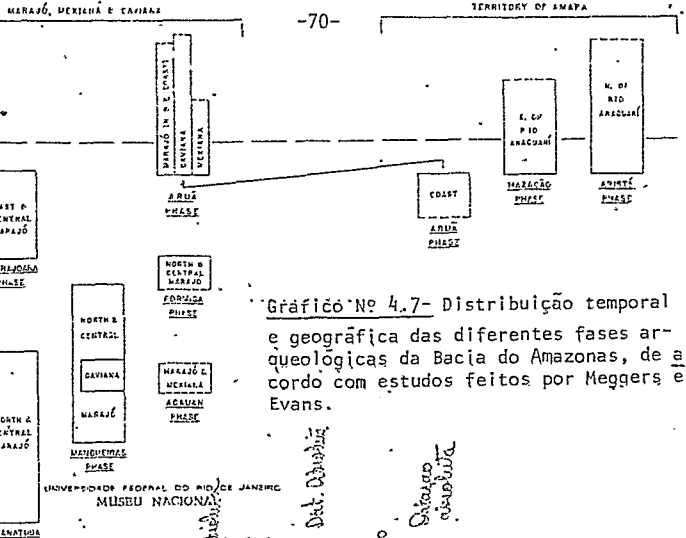


Gráfico No 4.7- Distribuição temporal e geográfica das diferentes fases arqueológicas da Bacia do Amazonas, de acordo com estudos feitos por Meggers e Evans.

TABELA 4.1

LOCAL DA FASE	FASE	PERÍODO	CRONOLOGIA
87-8	CAIPIRÁ	R 2 C-29	Século XIII a XVII
88	CAIPIRÁ	R 3 C-29	Século XIII a XVII
13	CAIPIRÁ	R 2 C-29	A.D. 100 a 400
29	CAIPIRÁ	R 3 C-29	980 ± 200 a.C. (Oliveira)
93	CAIPIRÁ	R 5 6a. sav.	A partir de tempo em mal de direção da fase Ananatuba
24	CAIPIRÁ	C 31. 9a. sav.	A.D. 480 ± 200; A.D. 590 ± 200; A.D. 690 ± 200
161	CAIPIRÁ	R 7 - 12a. sav.	A.D. 1.200; A.D. 1300
148	CAIPIRÁ	R 8 - 13a. sav.	A.D. 460 ± 200; A.D. 580 ± 200; A.D. 690 ± 200
140	CAIPIRÁ	R 6 - 7a. sav.	

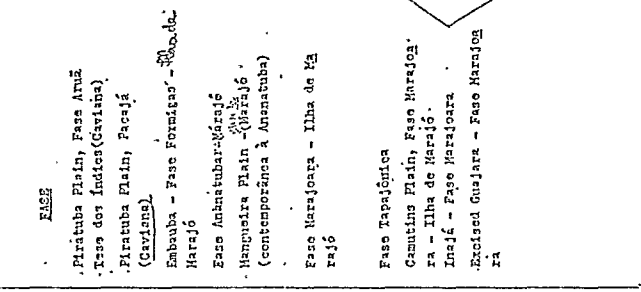


Figura 4.2a- Cerâmica de Seranhbetiba Nº 5.

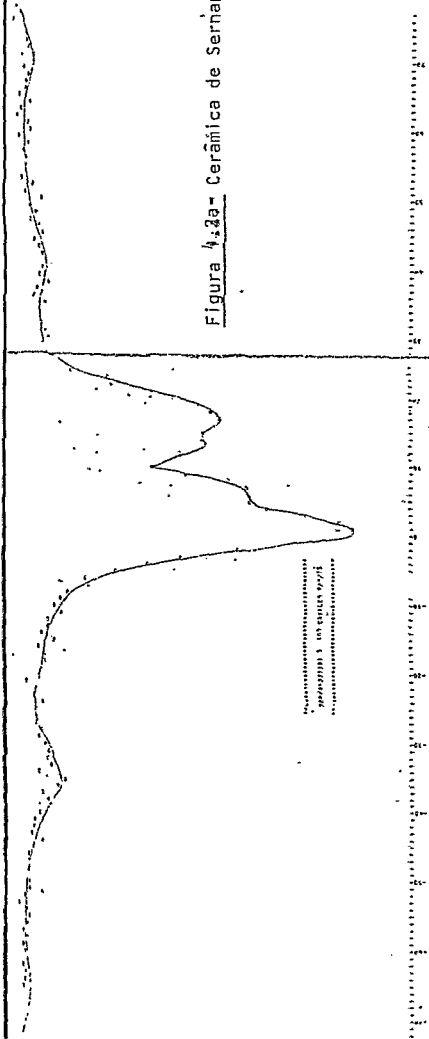
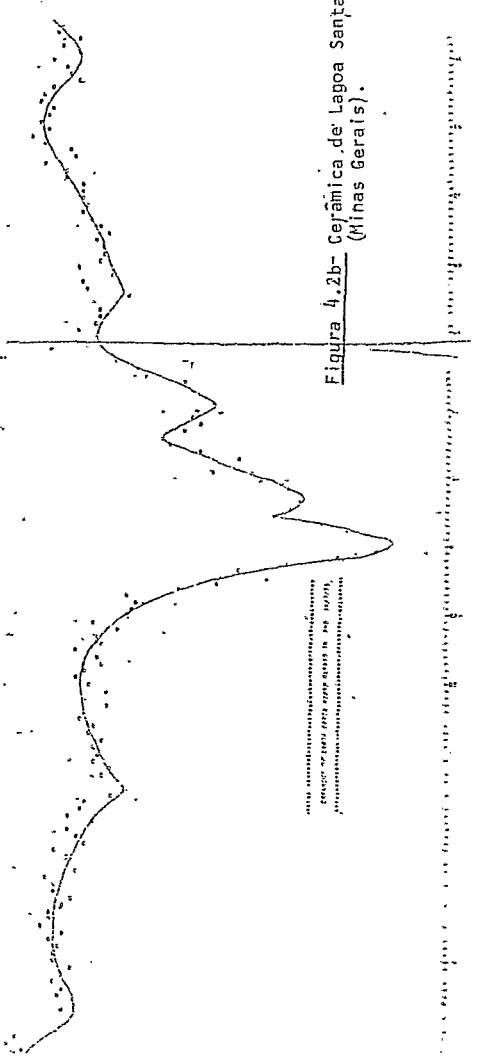
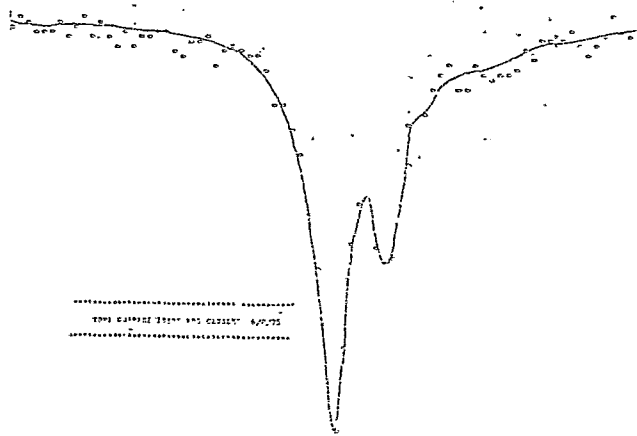
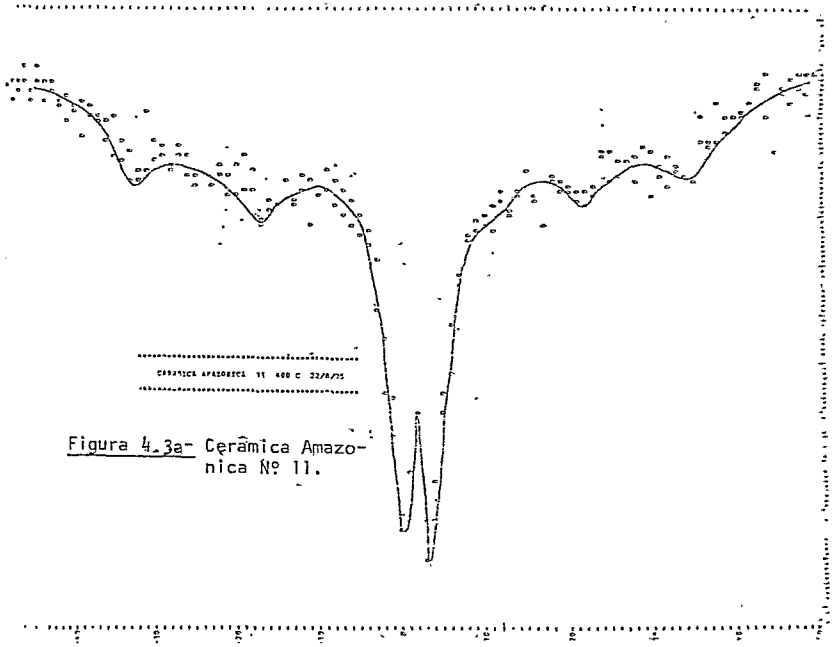


Figura 4.2b- Cerâmica de Lagoa Santa-  
(Minas Gerais).







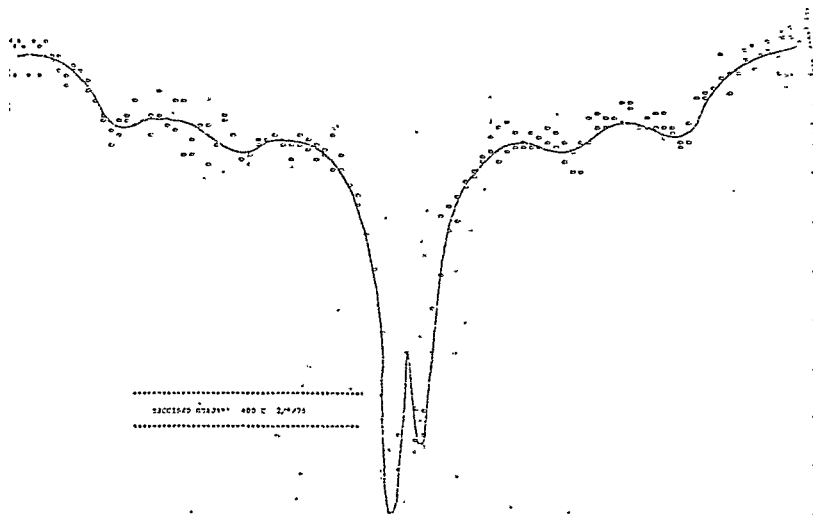


Figura 4.4a- Cerâmica "Escissed Guajarã" (Bacia do Rio Amazonas)

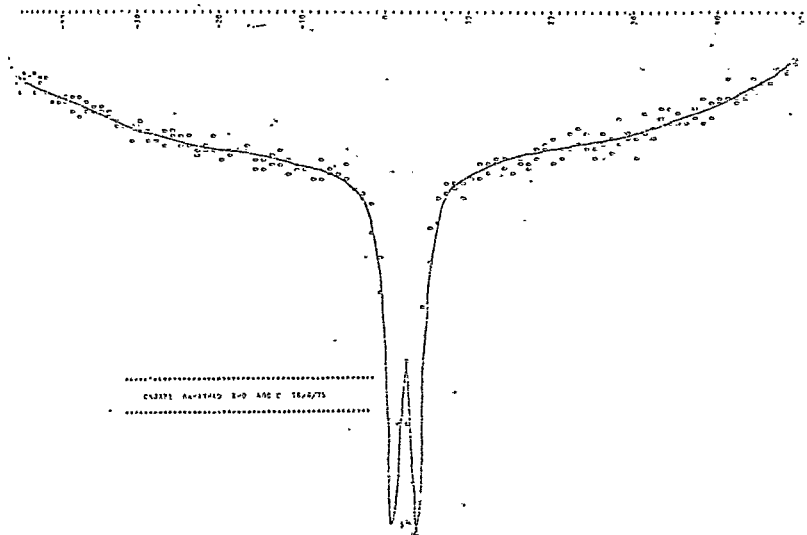


Figura 4.4b- Cerâmica de Maranhão.-

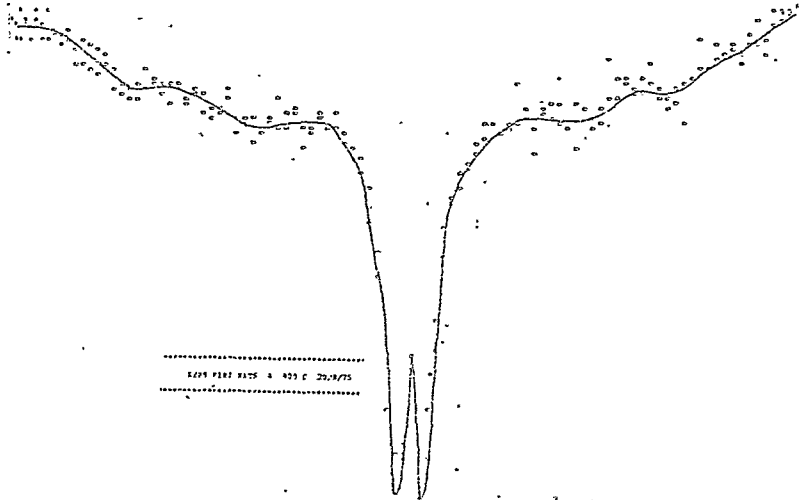


Figura 4,5a- Cerâmicas dos Índios Képs-Kiriri-Nats (Interior de Amazonas), -

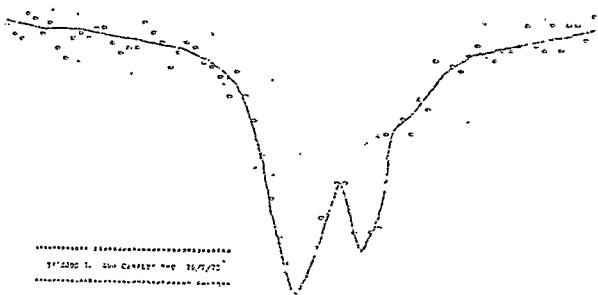
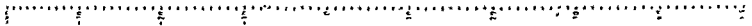


Figura 4,5b- Cerâmica Tapajos Nº 10. -

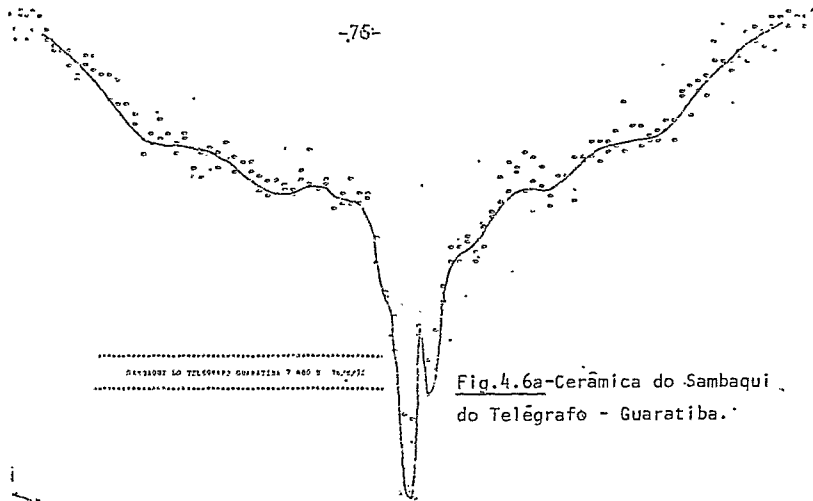


Fig.4.6a-Cerâmica do Sambaqui do Telégrafo - Guaratiba.

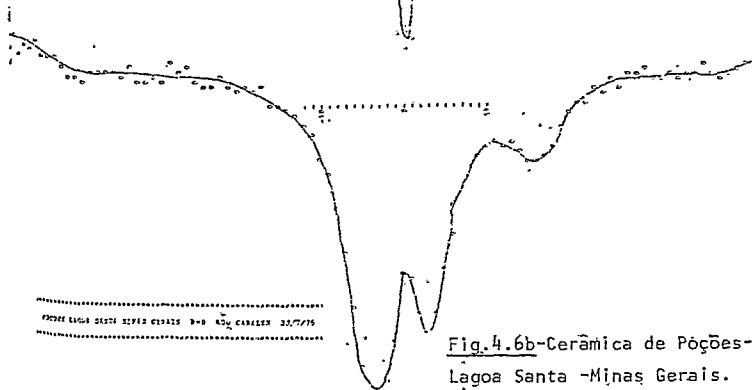


Fig.4.6b-Cerâmica de Poções-Lagoa Santa -Minaç Gerais.

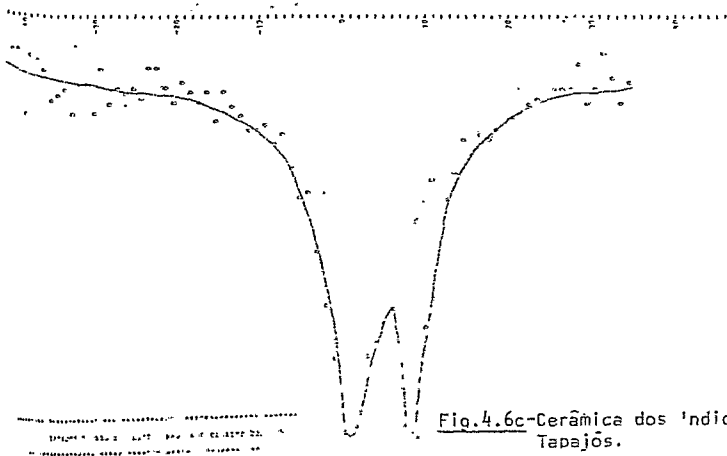


Fig.4.6c-Cerâmica dos Índios Tapajós.

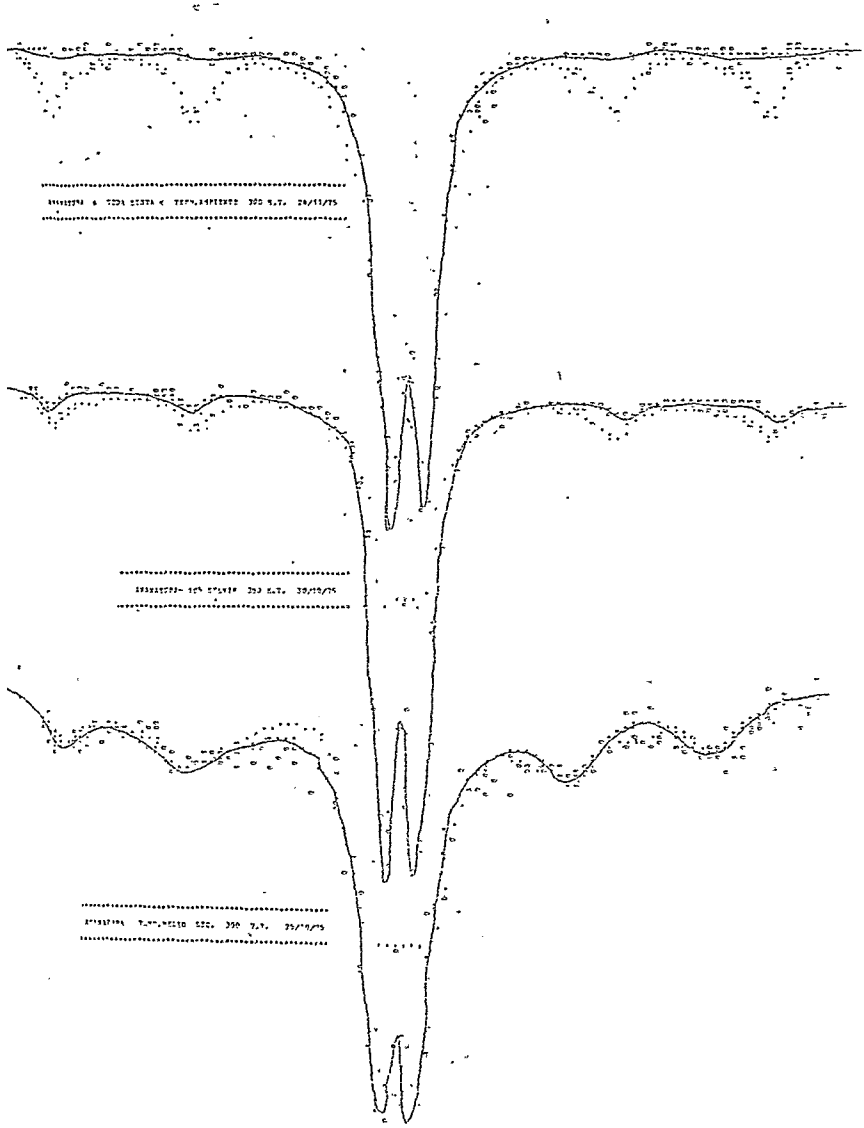


Figura 4.8 - Cerâmica da Fase Ananatuba - Peça 6 - Espectros efetuados em tres temperaturas.

..... 2000 1500 1000 500

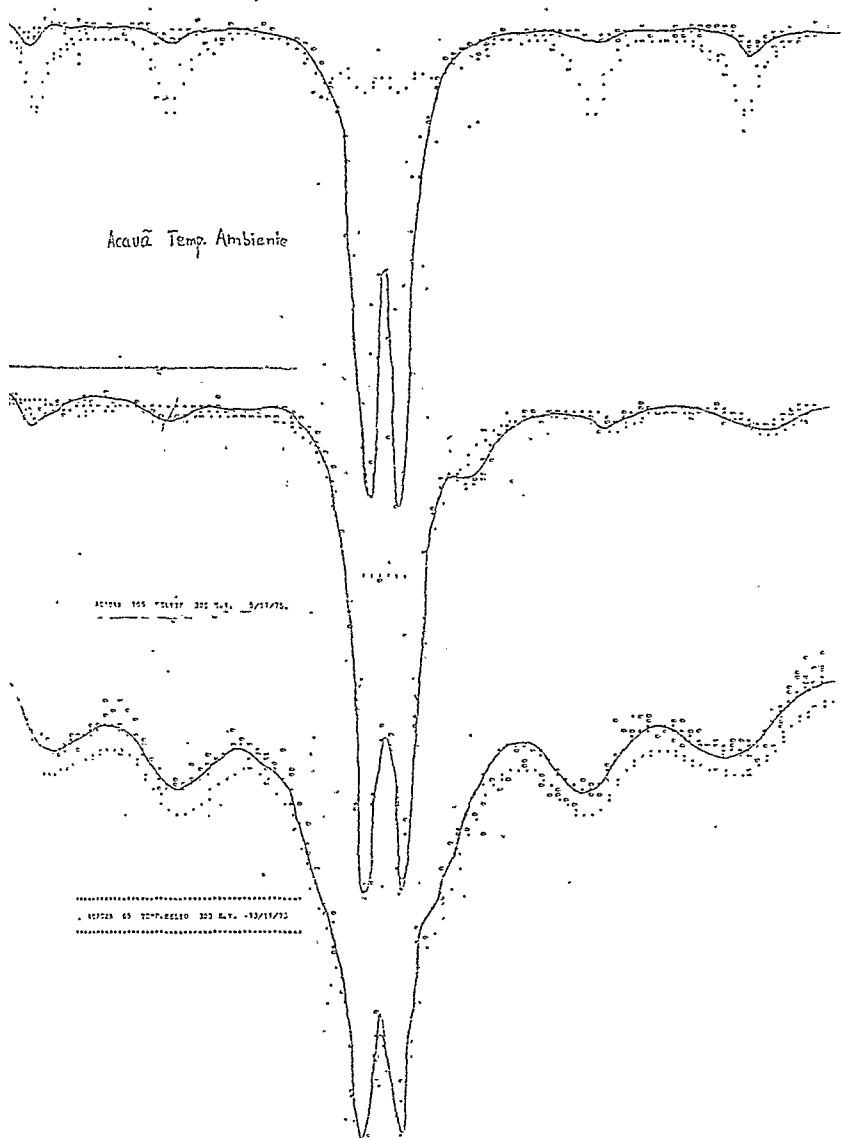


Figura 4.9 - Cerâmica da Fase Acauá - Peça 65 - Espectros efetuados em tres temperaturas.

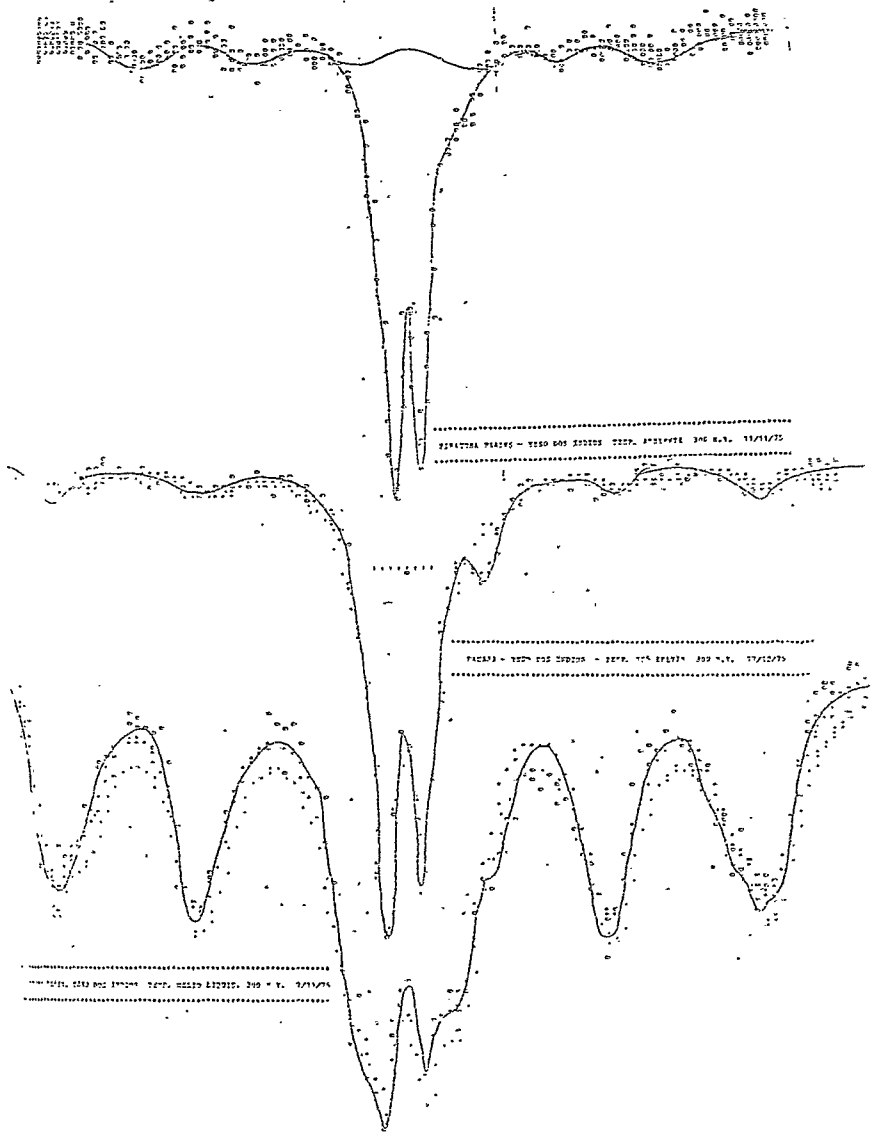


Figura 4.10 - Cerâmica Piratuba Plains - Pacajá - (Teso dos Índios) - Espectros

... ..efetuados a.tres.temperaturas.....

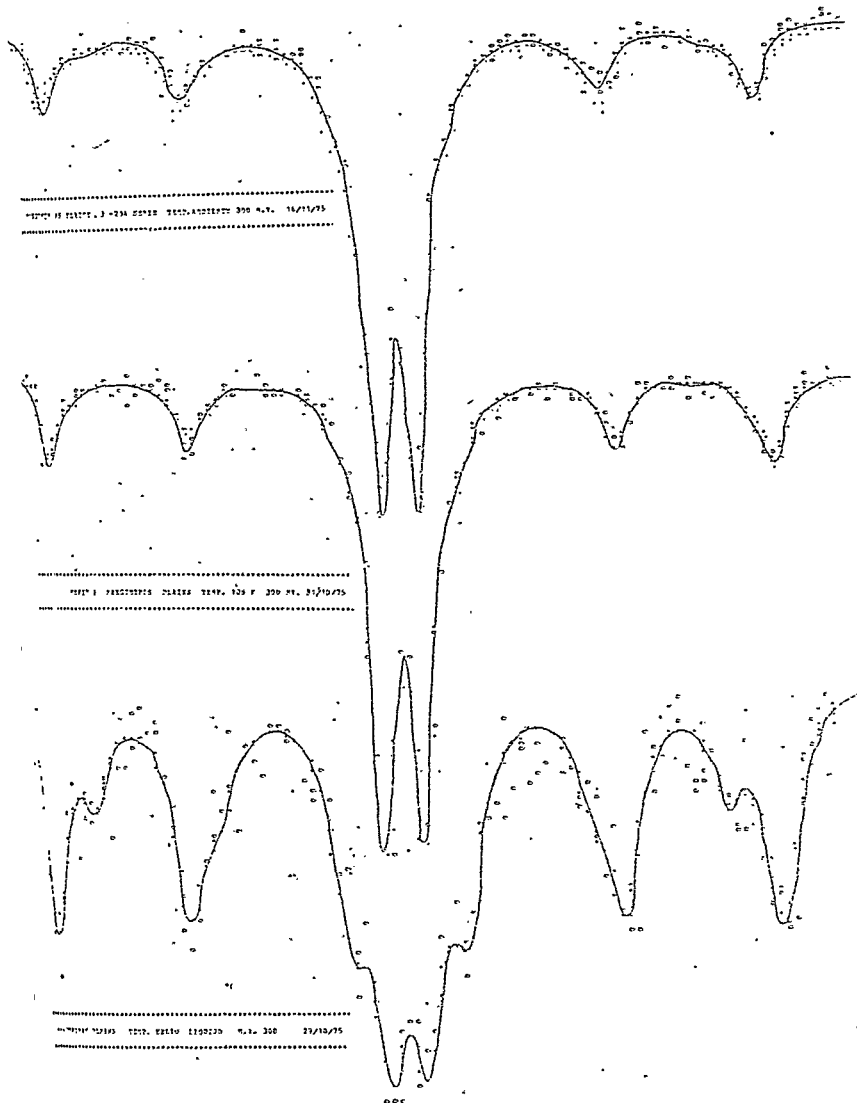


Figura 4.11 - Cerâmica da Fase Manguêiras - Peça 3 - Espectros efetuados a tres temperaturas.

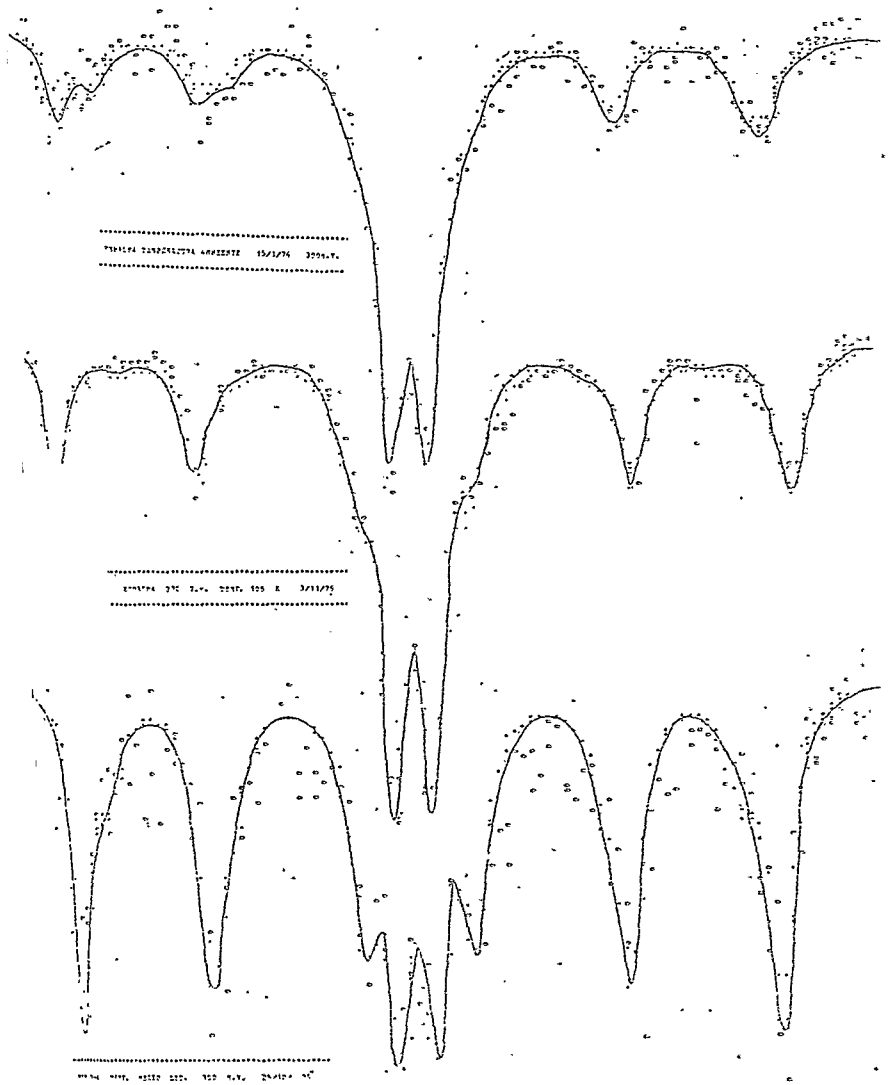
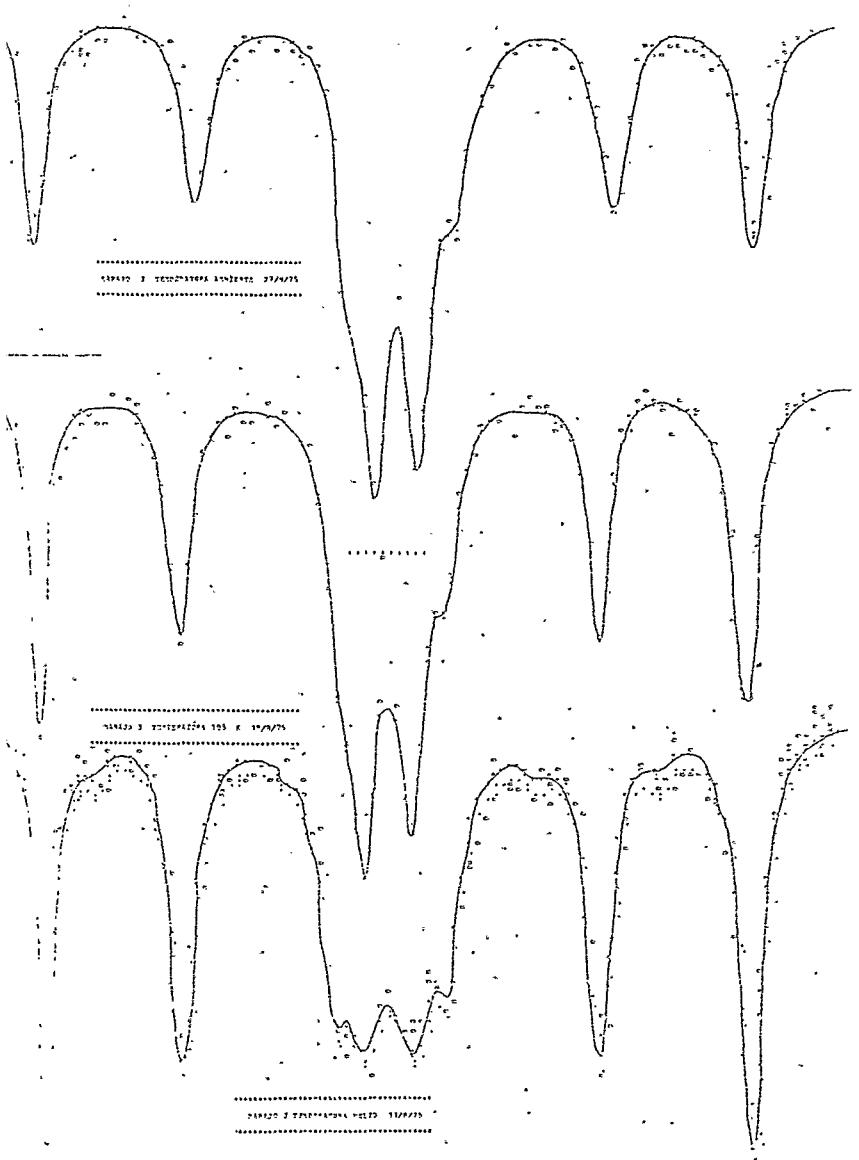


Figura 4.12 - Cerâmica da Fase Formiga (Embauba) - Espectros efetuados em três temperaturas.





4.12 - Cerâmica da Fase Marajó - Peça 3 - Espectros efetuados em tres temperaturas.

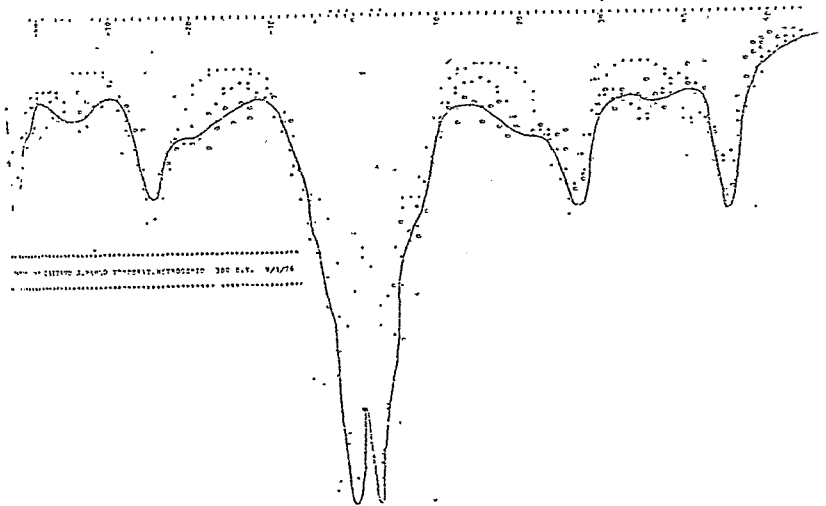
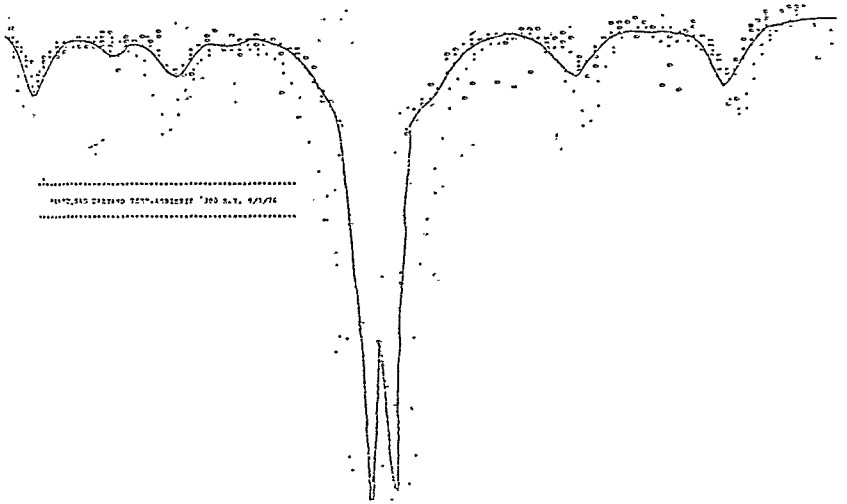
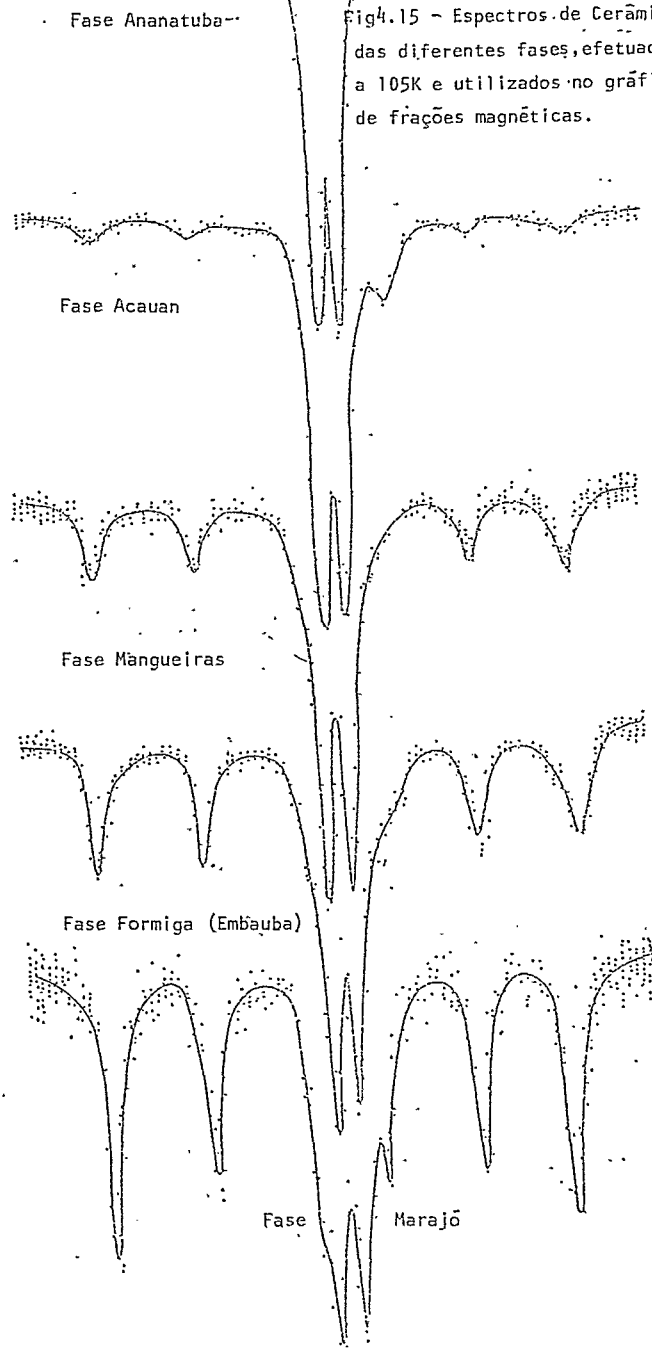


Fig. 4.14 - Espectros de amostras de solo de São Caetano - São Paulo -

Efetuados a temperatura ambiente e temperatura de nitrogênio líquido-



Fase Ananatuba

Fase Acauan

Fase Mangueiras

Fase Formiga (Embauba)

Fase

Marajó

Fig4.15 - Espectros de Cerâmicas das diferentes fases, efetuadas a 105K e utilizados no gráfico de frações magnéticas.

no no trabalho do grupo grego, a três temperaturas: 4.2K (temperatura hélio líquido), 77K (temperatura nitrogênio líquido) e 294K (temperatura ambiente), apresentados nos gráficos 4.8 a 4.15.

Escolhem-se aquelas em que existe maior certeza de procedência e antiguidade e aplicando o programa computado descrito no capítulo anterior, obtêm-se os valores de frações magnéticas, construindo-se assim a tabela seguinte:

TABELA 4.2

FASES ARQUEOLÓGICAS	FRAÇÃO MAGNÉTICA		
	300K	105K	4.2K
Ananatuba	0.03	0.04	0.55
Acauar	0.03	0.18	0.78
Aruã (Teso dos Indios)	0.22	0.30	0.83
Aruã (Pacajã)	0.23	0.32	0.90
Mangueiras	0.30	0.33	0.71
Embaúba	0.45	0.54	0.73
Marajó	0.53	0.59	0.66

Constrói-se também um gráfico (fig. 4.16) com esta tabela, tomando-se como base (em idênticas unidades) o gráfico de frações magnéticas ideado pelo grupo grego (2). A diferença fundamental é que até então não se conhece com certeza (por métodos físicos) a antiguidade dos restos cerâmicos utilizados.

Nosso gráfico está colocado junto ao do grupo grego, para comparação.

Nos valores da fração magnética obtidos para os espec -

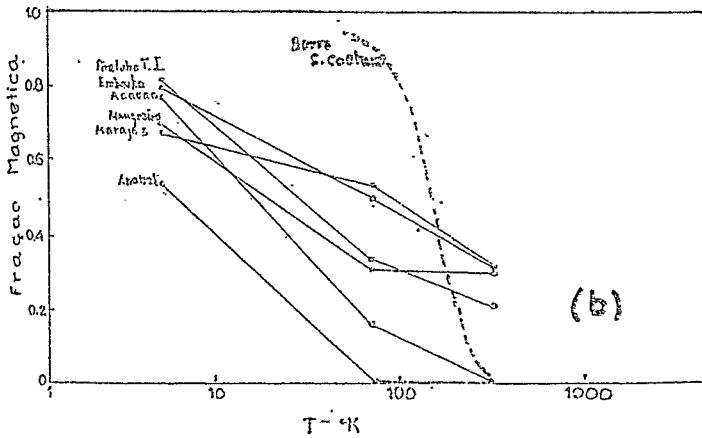
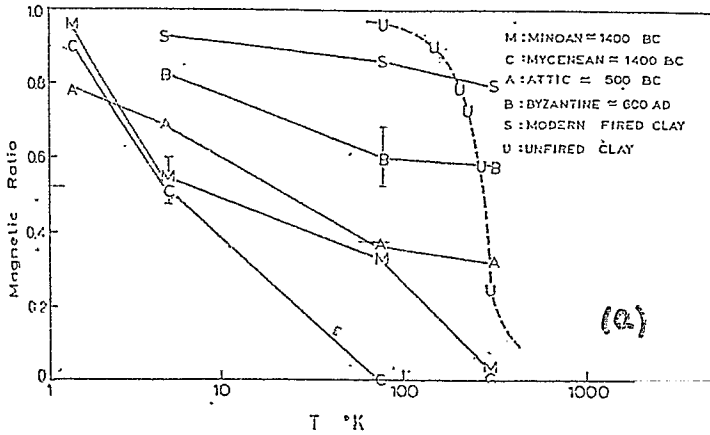


Figura 4.16 - Gráficos de Frações Magnéticas em função da temperatura dos espectros: (a) Dos resultados de Kostikas, Gangas e col. - (b) Efetuados por nós.

tos à uma mesma temperatura, observa-se a seguinte tendência no ordenamento temporal:

Fase Ananatuba	< Fase Acauan	< Fase Mangueiras	< Fase Formiga	< Fase Marajoara
(980±200) A.C.	Contemporânea à Fase Mangueiras.	Contemp. com Fase Ananatuba.	Fim Fa (100 a 400) A.D.	(480 a 690±200) A.D.

que é a mesma ordem de fases arqueológicas estabelecida por estudos de Meggers e Evans.

Ainda, e, em concordância com o que acontece com os valores de frações do gráfico do grupo grego, observa-se em nossa tabela um crescimento de aproximadamente uma ordem de grandeza na "fluctuating Temperature".

Existe, ainda, uma analogia entre os dois gráficos de frações: a pendente das linhas correspondentes às cerâmicas antigas é mais pronunciada que nas modernas.

Foi observada uma divergência na posição esperada do espectro correspondente às cerâmicas da Fase Aruã. Teso dos Índios, que estaria situada entre os séculos XIII a XVII A.D. (Meggers e Evans, já citados). Esta amostra apresentou pequenos valores de fração magnética, o que indicaria que, se realmente existisse uma regularidade temporal nos espectros Mössbauer, deveria corresponder ao espectro de uma cerâmica muito mais antiga.

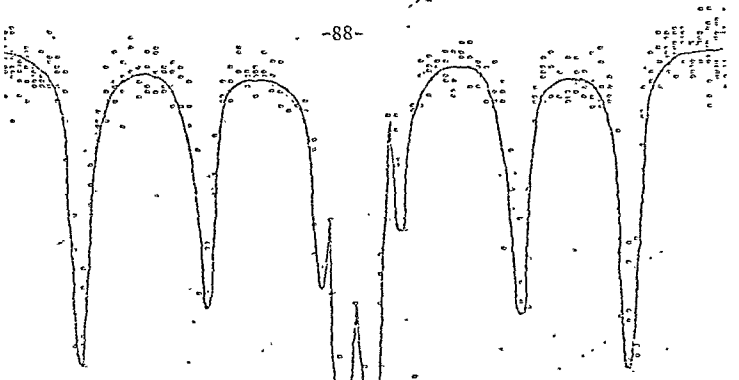
Neste momento dos trabalhos efetuados e, como consequência da divergência relacionada anteriormente, fica evidenciada a necessidade de uma reavaliação dos dados históricos e chega-se à conclusão de que, para construir um gráfico equivalente ao gráfico grego, é preciso maior segurança na precisão das datações.

Com os dados obtidos por espectros Mössbauer, uma primeira explicação sobre o que acontece nas estruturas íntimas do

material cerâmico no decorrer do tempo pode ser originado na umidade do ambiente, no qual a amostra permaneceu situada.

A umidade ambiente, de acordo com um primeiro exame da situação, seria responsável pela transformação dos óxidos de Fe em hidróxidos. Os primeiros, como sabemos, dão, à temperatura ambiente, uma resposta magnética, enquanto os segundos, em geral, dão um espectro paramagnético. Esta rápida análise estaria justificada experimentalmente, e em primeira aproximação, pelo maior crescimento da fração magnética nas cerâmicas antigas a respeito das mais novas, quando se passa da temperatura ambiente a estes a temperatura de 4.2K. Este fato será tratado novamente no último capítulo quando forem analisados, de forma conjunta, tanto as pesquisas de cerâmicas com efeito Mössbauer, como pela ...

Com o propósito de verificar a presença de hidróxidos, foram submetidas amostras das duas fases com menor fração, em espectros à temperatura ambiente (Ananatuba e Acauã) em cozimento no forno com atmosfera seca, às temperaturas de -850°C, durante 10 horas, efetuando no final de cada lapso os espectros Mössbauer correspondentes. Pelos resultados obtidos (gráficos 4.17 a 4.19) nota-se um aumento gradativo de populações magnéticas, nos espectros realizados à temperatura ambiente. Fica evidenciado assim que por via umidade ambiente é que poderíamos encontrar um melhor caminho para a resposta sobre o processo de envelhecimento das cerâmicas, uma vez que, submetendo as amostras ao cozimento sob temperaturas aproximadamente iguais à qual submetiamos as argilas trabalhadas para convertê-las em peças cerâmicas, fica eliminado todo vestígio de água, convertendo assim



110217 - 15000121 850 C - 10 00483 350 n.t. T. Amb.

$R = .62$

Figura 4.17a - Espectro de Cerâmica Fase Acauan, amostra esquentada a 880°C, durante 10 horas. (Esp. a T. Ambiente).

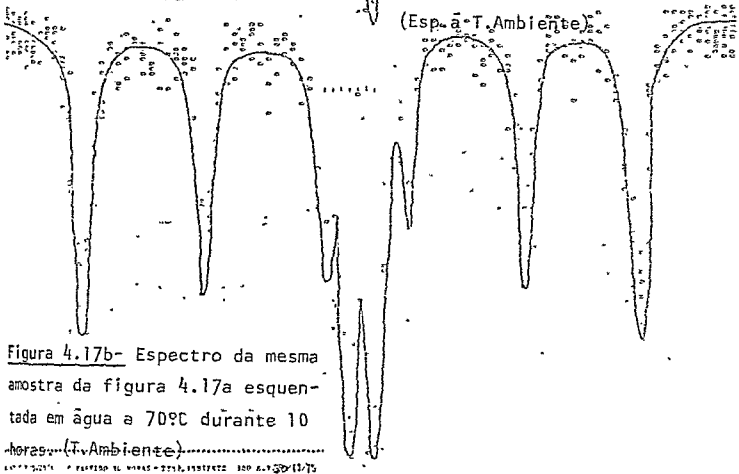


Figura 4.17b - Espectro da mesma amostra da figura 4.17a esquentada em água a 70°C durante 10 horas. (T. Ambiente).

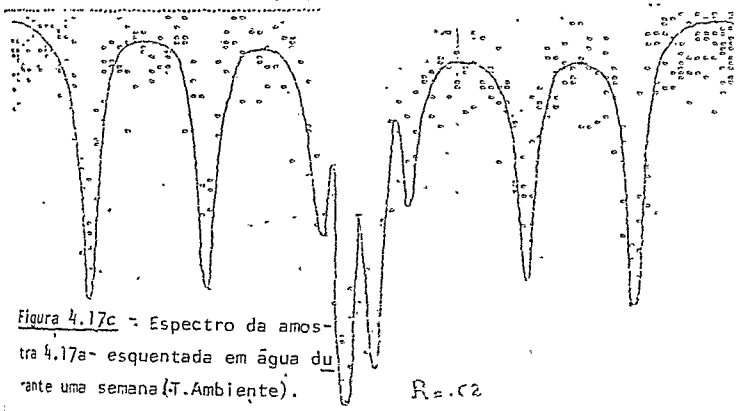


Figura 4.17c - Espectro da amostra 4.17a - esquentada em água durante uma semana (T. Ambiente).

$R = .62$



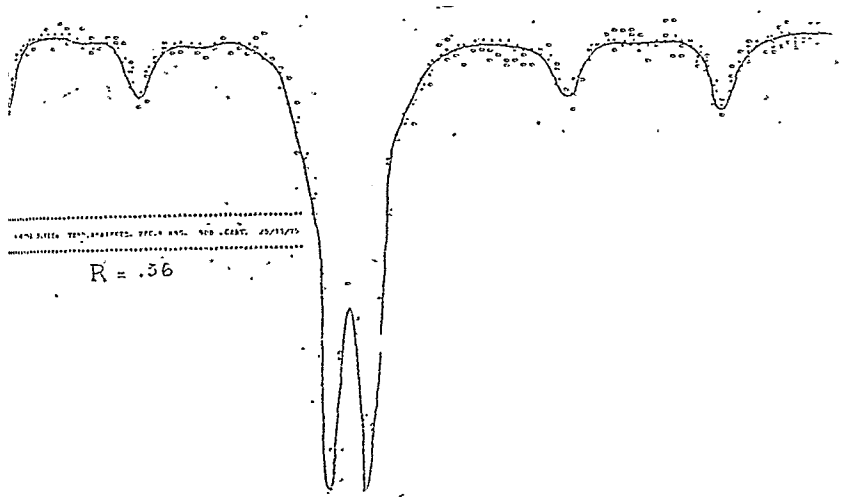


Figura 4.18 - Espectro à temperatura ambiente de Cerâmica da Fase Anatúba, esquentada durante 4 horas a temperatura de 900°C.

os hidróxidos de Fe em óxidos e, como consequência da desidratação, a migração iônica de Fe é tal que se formam domínios bem definidos.

Deste modo, através do simples procedimento de esquentar cerâmicas antigas, achamos o procedimento de rejuvenescê-las, sob o ponto de vista da resposta Mössbauer. Esclarecemos que estas experiências e os espectros obtidos foram realizados em fins de 1975 e começo do ano seguinte, sendo contemporâneos com experiências análogas efetuadas pelo grupo grego e apresentadas com outras conclusões no Simpósio de Corfu (Grécia) em setembro de 1976.

Pretendíamos, uma vez conseguidas as primeiras evidências de que estávamos no caminho certo, obter um método para realizar o caminho contrário, isto é, realizar experiências que nos levaram ao envelhecimento, na linguagem Mössbauer, das mesmas cerâmicas. Para isto, mergulhamos por uma semana as amostras rejuvenecidas em água, à temperatura de  $-80^{\circ}\text{C}$ . As amostras, assim tratadas, foram medidas e, nos espectros Mössbauer, não foi observada nenhuma mudança na fração magnética.

Este último resultado negativo deixa em dúvida o alcance e a validade da tentativa de explicar o envelhecimento através de mecanismos simples de formação de óxidos-hidróxidos, e sugere que o mecanismo dos fenômenos de hidratação devem ser mais complexos.

Consideraremos esse resultado à luz de outro tipo de experiências, diferentes das Mössbauer, que pode fornecer explicações do que acontece com a água estrutural dentro das argilas existentes no material cerâmico.

## 1.2 - Espectroscopia de cerâmicas usando a análise termo-diferencial.

Tendo o problema de conseguir um mecanismo que explique o processo de envelhecimento das cerâmicas, pensamos, como primeira tentativa, no fato simples e intuitivo de que um dos fatores fundamentais que atuam sobre as peças de cerâmicas abandonadas sob a terra, é a umidade ambiente. Esta, eventualmente, transformaria os óxidos de Fe, que têm uma resposta Mössbauer puramente magnética numa ampla faixa de temperatura, em hidróxidos de Fe, que em geral só tem espectro magnético puro à baixas temperaturas, não sendo assim à temperatura ambiente. Num trabalho de I. Dézsi e col. (16) estão relacionados os espectros Mössbauer de  $\beta$ -FeOOH e  $\delta$ -FeOOH com seus respectivos espectros por análise termo-diferencial. Pensando que talvez pudéssemos ter algumas evidências sobre a existência destes hidróxidos de Fe nas cerâmicas já estudadas, procuramos analisar o pó das peças moídas para a espectroscopia Mössbauer por análise termo-diferencial. Contou-se para isso com o espectrômetro do IME já descrito no Capítulo III, o qual registra simultaneamente as transformações de fase (ATD) e a perda de massa dessas transformações (balança termo-gravimétrica).

Ao realizar os primeiros espectros, verificou-se que todos eles apresentavam um pico na região entre 100°C e 120°C, de caráter endotérmico e, em seguida, uma grande faixa exotérmica que extendia-se além de 1000°C, não se encontrando os picos característicos de  $\delta$ -FeOOH a 743°C.

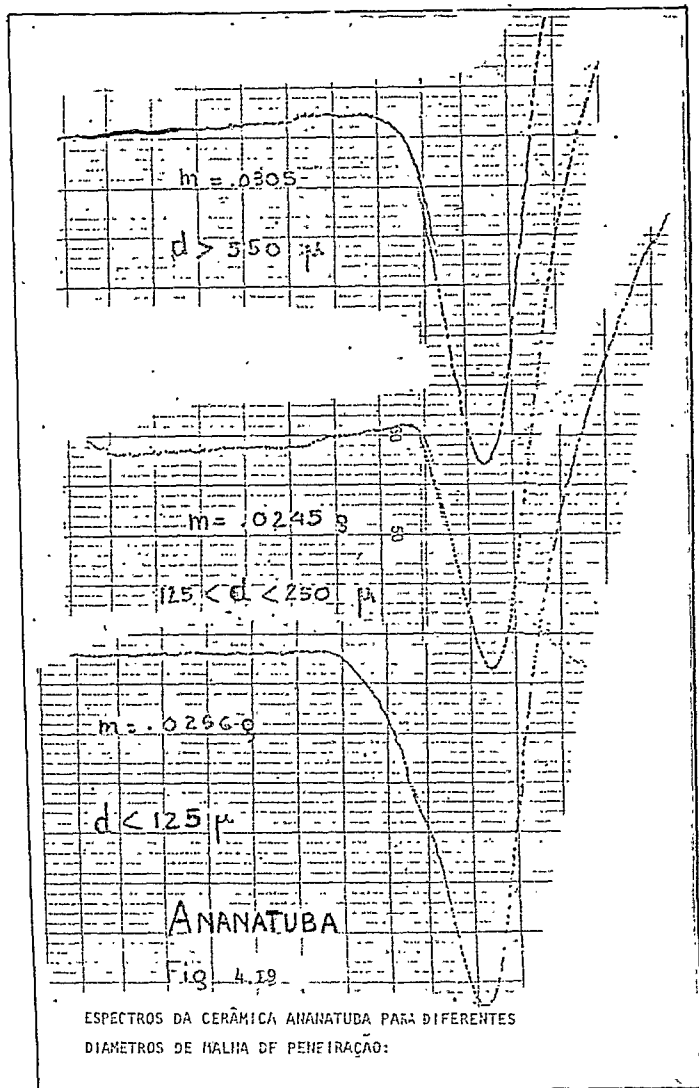
Todas essas medidas foram realizadas quando ainda não se possuíam datas mais precisas de cerâmicas estudadas. Apesar

deste problema, e tendo presente a imprecisão dos dados arqueológicos, percebe-se que esses picos endotérmicos entre 100°C e 120°C são bem definidos, tipificando portanto, uma transformação de fase bem definida. Estes picos apresentavam maior superfície e altura quanto mais antiga arqueologicamente era a cerâmica. Por simples análise dos picos e analogia com estudos de argilas (Mackenzie, bibliografia já citada) admite-se que estes correspondem à evaporação de água contida no interior do material, indicação também comprovada pela notável perda de massa mostrada pela curva da balança termo-gravimétrica nessa região.

Lembraremos brevemente aqui que, como foi descrito no segundo capítulo, a área destes picos é proporcional à energia de transformação de fase, e, portanto, proporcional à massa do material que ocasiona essa transformação.

Para ter certeza se essa água devia-se à absorção da água do meio ambiente por parte das partículas ou grãos do material da cerâmica, criados quando as amostras são moídas, fizeram-se três espectros de uma mesma amostra, mas com granulações totalmente diferentes, encontrando que o tamanho do pico não dependia das diferenças no volume dos grãos, tal como mostra o gráfico 4.19, tendo presente o erro próprio do aparelho. Portanto, concluímos que era outro tipo de água a que estava contida nas amostras. Consideramos esta experiência muito importante para todo o desenvolvimento posterior de todas nossas pesquisas.

Com este propósito se pensou procurar algumas evidências usando análise de raios X. Como não se tinham cerâmicas com estas bem comprovadas, tomaram-se quatro amostras de épocas arqueológicas bem diferentes e, por gentileza dos especialistas



da Companhia de Pesquisas e Recursos Minerais, foram feitos quatro espectros de raios X mostrados no gráfico 4.20.

Em todos eles comprova-se a presença de argilas dentro do material da cerâmica, daquelas classes chamadas de chloritas, illitas e uma mistura de ambas chamada de chlorita-illita. De maneira evidente percebe-se que se encontram em forma bem definida mas não bem cristalizadas, pois os picos correspondentes não são intensos e têm uma dispersão relativamente ampla. Os únicos picos bem definidos correspondem ao material de quartzo que, pelas razões que daremos no próximo capítulo, não interessam ao presente estudo.

Estes dois fatos tão significativos de estarem presentes nas cerâmicas as argilas em forma bem definida e água numa fase bem definida também, evidencia a necessidade de aprofundar nossos estudos sobre as estruturas cristalinas e propriedades das diferentes argilas, relacionadas com as cerâmicas como seu material constitutivo fundamental.

Como foi mencionado no capítulo I as cerâmicas amazônicas foram datadas no Centre de Faibles Radioactivités, Gif-sur-Yvette com material levado pessoalmente pelo Professor J. Danon e fornecido por intermédio da Professora Maria Conceição M. Coutinho Beltrão, do Museu Nacional da U.F.R.J. e o Professor M.F. Pinões, do Museu Paraense Emilio Goeldi, de Belém do Pará, região vizinha ao lugar onde se encontraram as cerâmicas que estamos estudando. O trabalho de datação destas peças arqueológicas, mencionado anteriormente, deu lugar a uma comunicação apresentada na Conferência Internacional de Dosimetria por Termoluminescência, realizada em São Paulo em fevereiro deste ano, em colabo-

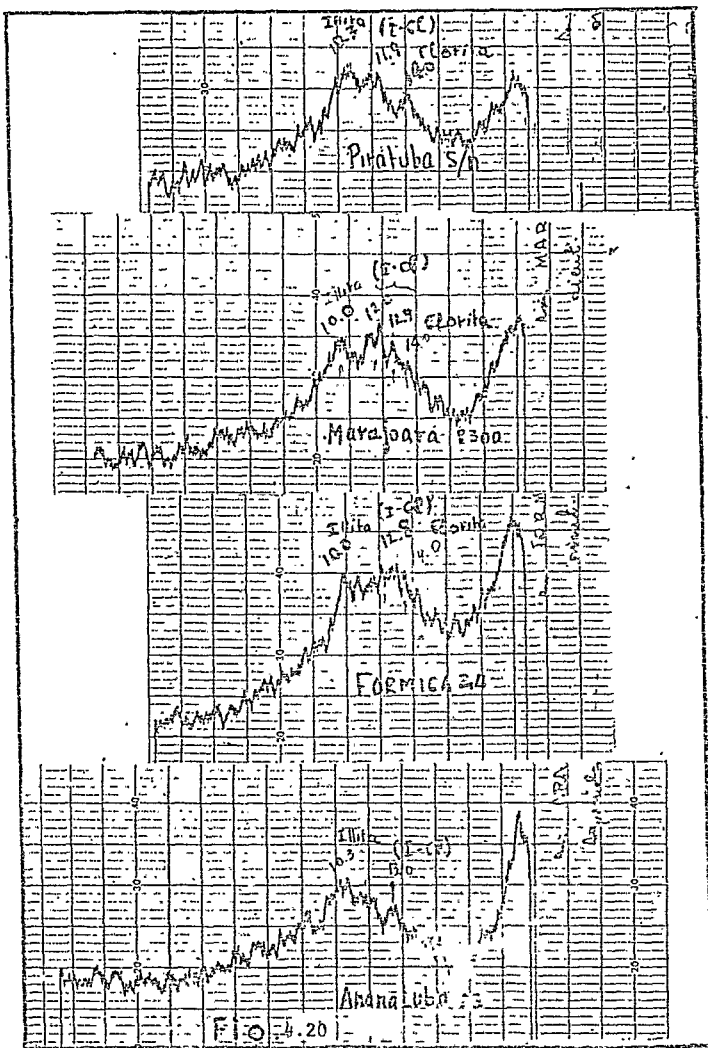


Fig.4.20 -ESPECTROS DE RAIOS X DE CERÂMICAS DA FOZ DO RIO AMAZONAS DE EPOCAS BEM DIFERENCIADAS MOSTRANDO PICOS CARACTERÍSTICOS DE ILLITAS, CHLORITAS-ILLITAS E CHLORITAS.

ração com pesquisadores franceses do Commissariat de Energie Atomique da França, Professores J.L. Reyss, G. Valladas e H. Valladas e também por Mme. Lilianne Courtois, do Institut Catholique de Paris (17).

As datações foram realizadas usando duas técnicas diferentes: Termoluminescência e Carbono 14. O total das peças data das constitui dois grupos bem diferenciados: o primeiro grupo, o primeiro também recebido, foi efetuado por TL, mas, por dificuldades técnicas, não foi possível determinar com certeza a faixa de erro das datações.

Os espectros dessas peças foram medidos por ATD e es- ta expostos nos gráficos 4.21 e 4.22. Os valores das áreas dos picos foram calculados em unidades relativas, utilizando-se para sua determinação, o método de pesos já descrito. Os valores obtidos junto com sua idade aceita (tomando como zero a nossa época atual, ou seja -2000 anos A.D.) são dados na tabela 4.3.

Em geral, todos os espectros mostraram bastante semelhança. Neles se pode observar duas regiões:

a) Região - 30°C a 130°C - no início percebemos o começo de um pico exotérmico muito largo que se estende além desta região, para logo, entre 80°C e 130°C observar outro pico, endotérmico. É preciso salientar que, quanto mais antigas são as cerâmicas, o máximo do pico corresponderá a um valor mais alto da temperatura.

b) Região 130°C a 900°C - nesta região observa-se um crescimento exotérmico com início em baixas temperaturas, onde não é possível exprimir nenhum parâmetro comum aos espectros. Através da fig. 4.23 podemos observar o exemplo típico de



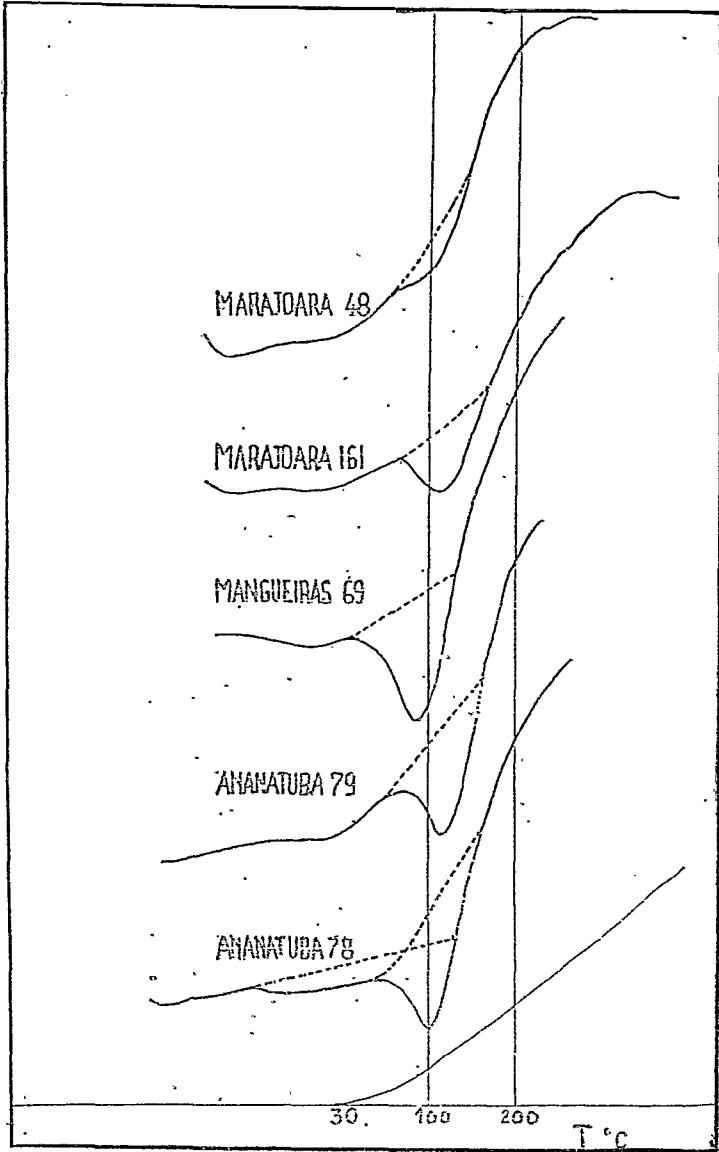


FIGURA 37- PRIMEIRO GRUPO DE ESPECTROS DE CERAMICAS DA FOZ DO AMAZONAS SEM ERROS REGISTRADOS

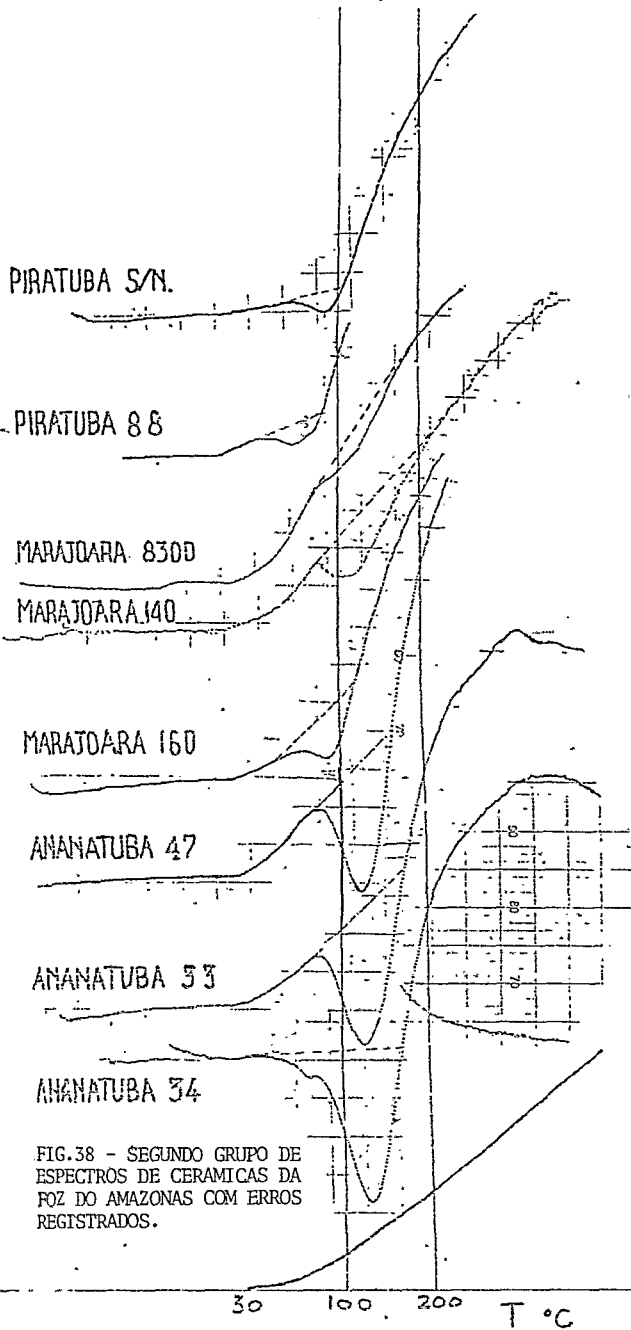
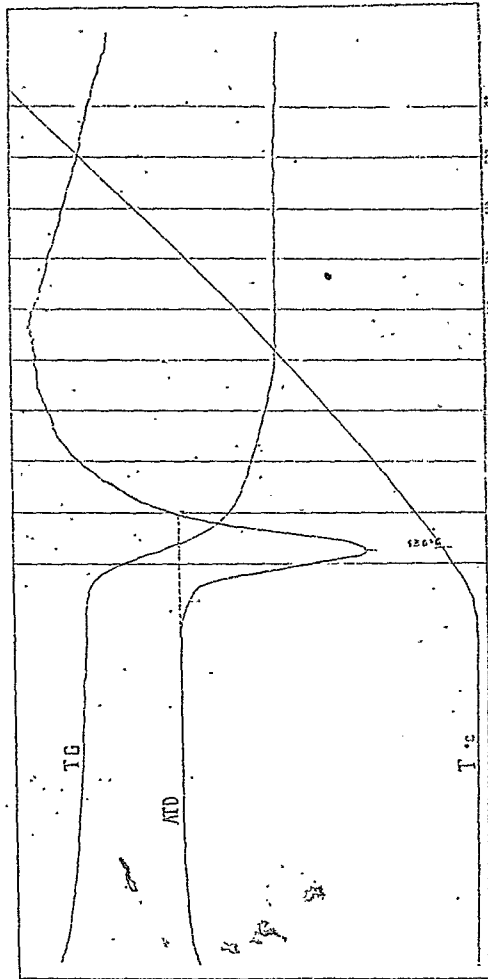


FIG.38 - SEGUNDO GRUPO DE ESPECTROS DE CERAMICAS DA FOZ DO AMAZONAS COM ERROS REGISTRADOS.

- TABELA 4.3 -

CERÂMICA	Í D A D E S		ÁREAS 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 48	620±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 76	3411±300	2930±200	421



• Figura 4.23 - Espectro por Análise Termo-Diferencial) característico de uma amostra de Cerâmica da Bacia do Rio Amazonas (Ananatuba).

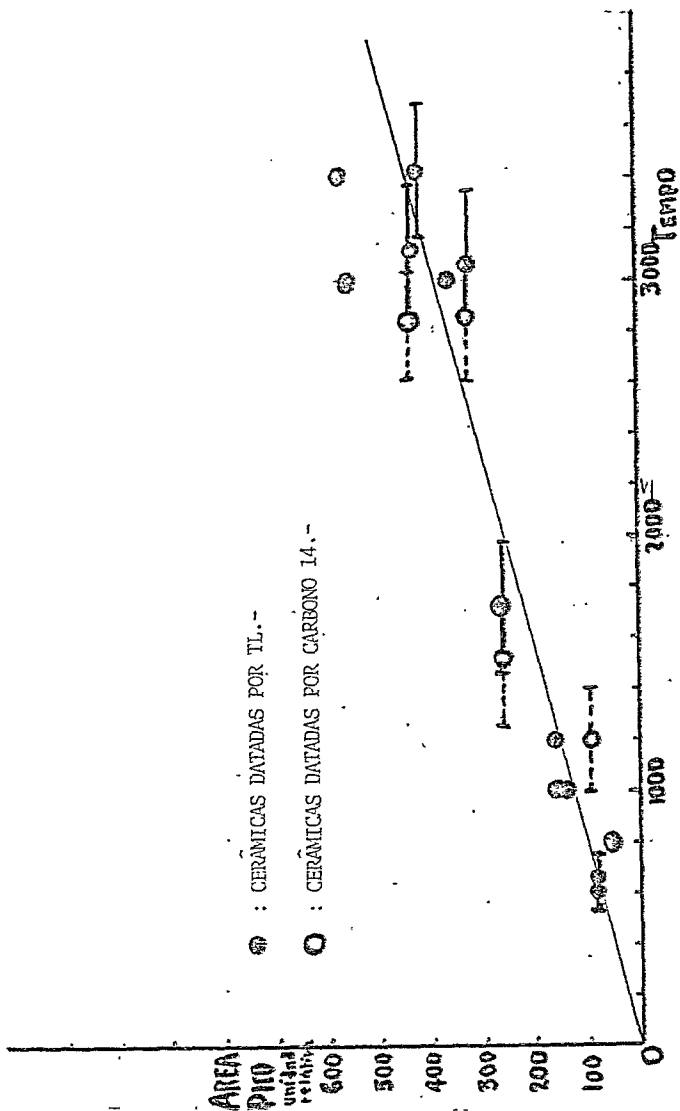
um espectro desta natureza.

Efetuando uma primeira análise surge, em forma evidente que, efetivamente, parece existir uma relação entre as áreas dos picos e, conseqüentemente, a quantidade de água interior e a idade arqueológica das cerâmicas.

Visando procurar uma relação funcional em forma experimental entre os valores das áreas dos picos e a idade arqueológica das cerâmicas, consegue-se traçar uma linha reta que une, em primeiro lugar, as áreas das cerâmicas com erros conhecidos.

Contudo, é possível ver que, aquelas que não possuem uma margem de erro, não ficam muito afastadas desta reta.

Podemos, em consequência, como uma primeira aproximação, aceitar uma relação linear entre quantidade de água estrutural e a idade arqueológica das cerâmicas (gráfico 4.24).



GRAF. 4.24-REPRESENTAÇÃO GRAFICA DA TABELA IV DAS AREAS DOS DOS PICOS EM FUNÇÃO DO TEMPO HISTORICO

## CAPÍTULO V

### 5.1 - Conceitos fundamentais sobre as estruturas dos minerais das argilas e os processos de hidratação.

Tendo exposto no capítulo anterior as principais experiências e os resultados obtidos, procuramos agora uma explicação dos fatos, com o objetivo de uma interpretação coerente dos mesmos.

Procuramos assim uma descrição das transformações que sofre a estrutura íntima das cerâmicas no decorrer do tempo, para fundamentar um possível mecanismo de envelhecimento das peças arqueológicas.

É indispensável, portanto, conhecer a natureza e a estrutura da matéria prima da qual surgiu, por trabalho manual, as cerâmicas tais quais conhecemos hoje em dia.

Esta matéria prima é a argila e por tal entendemos, na primeira definição geral, o principal elemento constituinte da crosta terrestre, que tem sua origem na destruição com o tempo das rochas de origem ígnea.

Fundamentalmente as argilas se compõem de silicas e aluminas, em forma de camadas microcristalinas e são o resultado de fases de equilíbrio para as quais tendem as rochas por envelhecimento quando são deixadas sobre a superfície terrestre devido as forças internas da Terra. Numa amostra de solo, a fração "argilosa" é definida como a parte inorgânica com um tamanho de partícula menor que 1/250 mm (4 $\mu$ ). Contudo, o tamanho máximo é de 2 microns. Tal fração não consiste inteiramente de

nerais argilosos e podem existir óxidos e hidróxidos de outros elementos químicos, ora como impureza, ora como participantes da estrutura de camadas de aluminos-silicatos.

A estrutura atômica dos minerais mais comuns de argila para foi determinada em considerável detalhe por muitos pesquisadores, baseados nas generalizações de Pauling para as estruturas de micas e minerais com elas relacionados.

Em resumo, duas unidades estruturais estão envolvidas nas redes atômicas da maioria dos minerais argilosos. A primeira consiste em duas camadas de grupos de oxigênios muito próximos entre si ou de hidróxilas, nos quais átomos de alumínio, ferro ou magnésio (principal e fundamentalmente o alumínio) estão embebidos em coordenação octaédrica, de tal maneira que ficam equidistantes de seis oxigênios ou hidróxilas (figura 5.1).

Quando o alumínio está presente, somente dois terços das posições possíveis são ocupadas, a fim de balancear a estrutura (chamada de tipo gibbsita e que tem a fórmula química  $\text{Al}_2(\text{OH})_4$ ). Quando o Mg está presente, todas as posições são ocupadas e se tem a fórmula  $\text{Mg}_3(\text{OH})_6$  (estrutura tipo brucita). A distância normal de oxigênio a oxigênio é de 2.60 Å e a distância OH a OH é de aproximadamente 3 Å, mas na sua unidade estrutural na rede esta distância se transforma para 2.94 Å e o espaço utilizado pelo íon central em coordenação octaédrica é de um valor aproximado de .61 Å.

Nas estruturas de minerais de argila a espessura desta unidade é de 5.05 Å, quando não estão distorcidas.

A segunda unidade é constituída de tetraedros de oxigênio e silício e podem ser descritos, supondo que não possuam



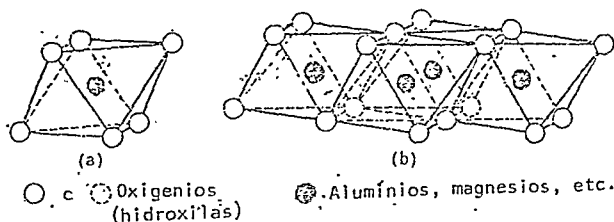


Figura 5.1 - Diagrama exibindo: (a) uma unidade octaédrica  
(b) Uma camada de estruturas octaédricas.

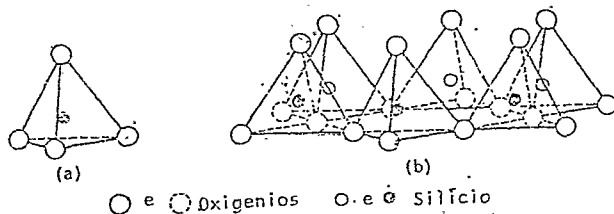


Figura 5.2 - Diagrama exibindo: (a) uma unidade tetraédrica.  
(b) Uma camada de estruturas tetraédricas.

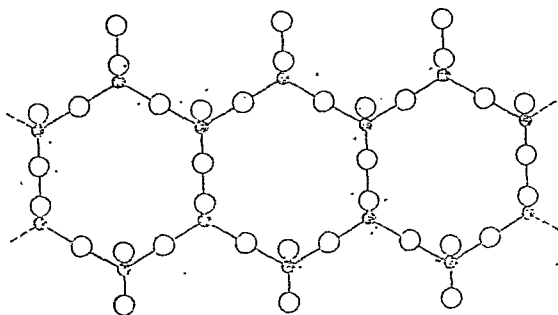


Figura 5.3 - Diagrama exibindo uma dupla cadeia de tetraédros de silício projetado sobre o plano de base dos tetraédros.

distorções, da seguinte maneira: em cada tetraedro um átomo de silício é equidistante de quatro oxigênios, sendo o átomo de silício situado no centro deste tetraedro. Os grupos de tetraedros de silício são ordenados de tal forma que determinam uma rede hexagonal repetida indefinidamente, formando assim uma camada de composição  $\text{Si}_4\text{O}_6(\text{OH})_4$ .

Isto pode ser visto no gráfico 5.2.

Os tetraedros são ordenados num sentido tal que os vértices de todos eles estão na mesma direção e as bases estão no mesmo plano. A estrutura pode ser considerada como sendo formada por planos de oxigênios, como base. Logo um plano de átomos de silício, onde cada silício se encontra na cavidade da união de três átomos desses oxigênios de base e formando uma rede hexagonal, num plano um pouco acima do plano basal de oxigênios e finalmente um plano de oxigênios ou oxidrilas situados diretamente por cima dos íons silício.

A rede hexagonal pode ser considerada como composta por três fileiras de oxigênios intersectando-se mutuamente a  $120^\circ$ . A distância oxigênio-oxigênio na camada tetraédrica de sílicas é  $2.55 \text{ \AA}$  e o espaço ocupado pelo íon na coordenação tetraédrica está num raio aproximado de  $.55 \text{ \AA}$  (figura 5.3).

Graficamente podemos mostrar no seguinte esquema como ordenam as estruturas fundamentais nas muscovitas (fig. 5.4a) e talloysitas (fig. 5.4b).

Estes dois tipos de unidades, quando formam outros minerais argilosos mais complexos, sofrem distorções substanciais de ao fato de acomodação para manter o equilíbrio eletrostático

○ Oxigênios

⊖ Oxidrilas

⊕ Alumínio

○ Potássio

○ Silício

○ Silício (1/4 substituído por Al)

Fig. 5.4a  
muscovita

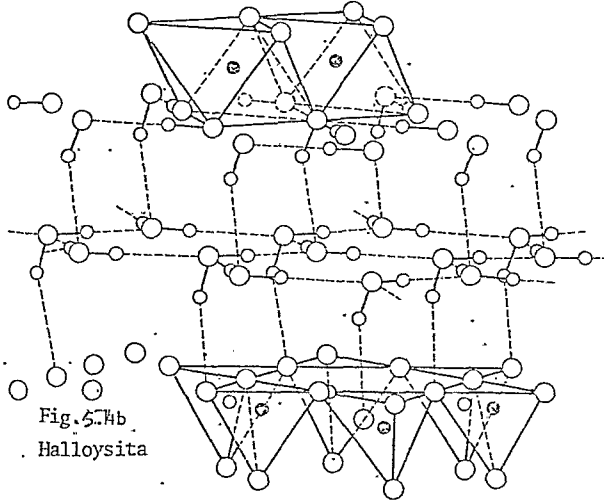
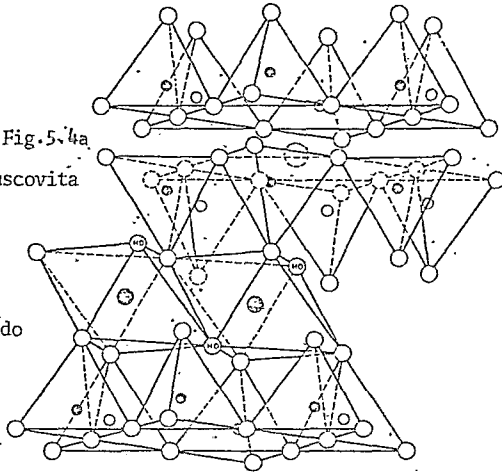


Fig. 5.4b  
Halloysita

Em geral há múltiplas variações destas estruturas fundamentais e, frequentemente, intervêm na composição estrutural. camadas de água, em forma cristalina, como também Fe, Mg e K formando camadas ou substituindo os íons Si e Al, como pode ser observado nos gráficos anteriormente exibidos.

Isto dá origem à classificação geral de argilas, de acordo com o trabalho de Grim (18), obra fundamental para nosso estudo:

TABELA 5.1  
CLASSIFICAÇÃO DOS MINERAIS DE ARGILAS

---

I. AMORFOS

Grupo dos Allophanes

II. CRISTALINOS

A. Tipo de duas camadas (estruturas folhadas compostas de unidades de uma camada de tetraedros de sílicas e uma camada de octaedros de alumina).

1 - Eqüidimensional:

Grupo de kaolinitas (kaolinitas, nacritas, etc).

2 - Alongado:

Grupo de halloysitas.

B. Tipo de três camadas (estruturas folhadas compostas de duas camadas de tetraedros de sílica e uma camada de octaedros de alumina).

1 - Rede expandível:

a) eqüidimensional: grupo de montmorillonitas (montmorillonitas, saucônitas, etc).  
Vermiculitas.

b) alongado: nontronitas, saponitas, hectoritas.

2 - Rede não expandível: illitas.

C. Tipo de camadas mistas regulares (empilhamento ordenado de camadas alternadas de diferentes tipos):

Grupo de Chloritas.

D. Tipo de estruturas em forma de cadeias (cadeias de tetraedros de sílica unidos por grupos octaédricos de oxigénios e oxidrilas possuindo átomos de Al e Mg.

Attapulgitas, sepiolitas, palygorskitas.

---

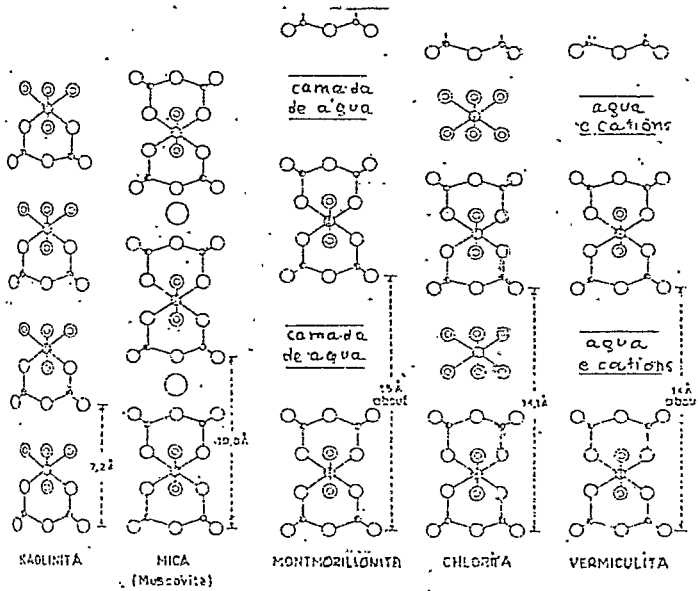


Figura 5.5 .- Diagrama exhibindo as principais formas de argilas.

Graficamente podemos mostrar no seguinte esquema (fig. 5.5) as principais formas de argilas.

Como podemos ver uma camada nos caolins, de cada tipo de estrutura fundamental se combinam para formar uma unidade 1:1. Há várias configurações possíveis de ocupações dos sítios nas camadas octaédricas para reunir estes extratos, os quais estão ligados por OH, mas sempre a distância repetida é  $7 \text{ \AA}$ . A fórmula ideal para caolins é  $\text{Al}_2^{3+}\text{Si}_2^{4+}\text{O}_5^{2-}(\text{OH})_4$ , mas como acontece geralmente com os minerais argilosos, uma certa quantidade de substituições por cátions é possível.

Os outros tipos de argilas são baseados na estratificação tipo 2:1, nas quais duas camadas tetraédricas rodeiam uma octaédrica em forma de sanduiche. Nas micas e seus minerais derivados, as illitas, para o nosso caso muito importantes, a folha octaédrica contém somente  $\text{Al}^{3+}$ , mas nos sítios tetraédricos, um quarto dos  $\text{Si}^{4+}$  são substituídos por  $\text{Al}^{3+}$ . A carga negativa resultante da camada total é balanceada por interestratos de cátions alcalinos (geralmente K), os quais também estão ligados estruturalmente à camada total.

Os interestratos em montmorillonitas ou vermiculitas, argilas fundamentais a que alguns autores dão o nome genérico de smectitas, que significa capaz de admitir umidade, são ocupados por água ou água e cátions, enquanto que nas chloritas há uma camada completa de hidróxidos de Al (ou Mg) formando um extrato de brucita. Aqueles minerais, contendo essencialmente  $\text{Al}^{3+}$  ou outros cátions trivalentes nas camadas octaédricas, são chamados confusamente de "dioctaédricos", porque dois, dos seis sítios octaédricos possíveis são ocupados, enquanto aque -

les contendo mais da metade de  $Mg^{2+}$  ou outros cátions divalentes são chamados de "trioctaédricos".

Em geral, os nomes dos minerais expostos na Tabela VI são assinalados com base nas propriedades estruturais, e com base também nas propriedades químicas. Esclareceremos neste ponto que não somente existem classes de composição química constantes, mas também uma grande variedade de estruturas de camadas possíveis dadas em forma mista, por exemplo, camadas interestratificadas de chloritas-vermiculitas e de chloritas-illitas. O desenvolvimento de estruturas estratificadas mistas depende sensivelmente do meio circundante prevaletente no momento de sua formação.

É necessário determos-nos um pouco na descrição das estruturas de illitas e chloritas, uma vez que estas argilas estão presentes ainda nas cerâmicas estudadas por nós e poderiam ser as responsáveis pela absorção de água estrutural. Para tal fim seguiremos o trabalho de Lougham (19).

Grupo de Illitas: o nome de illita foi introduzido em 1937 por Grim, Bradley e outros, para englobar todos aqueles minerais argilosos que possuem semelhança de estrutura com as micas originadas nas rochas metamórficas e ígneas. Em geral, as illitas têm uma formação de camada unitária da seguinte forma: um extrato tetraédrico, um extrato octaédrico e depois outro tetraédrico (fig. 5.6). Cada extrato tetraédrico tem uma espessura de 4.94 Å e a distância entre os planos centrais das camadas de illitas tem uma espessura um pouco acima de 9 Å. Contudo, a presença de

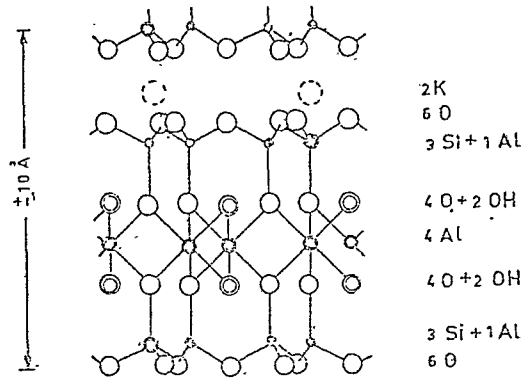


Figura 5.6 - A Estrutura da Illita segundo R.E.Grim(de "Clay Mineralogy").

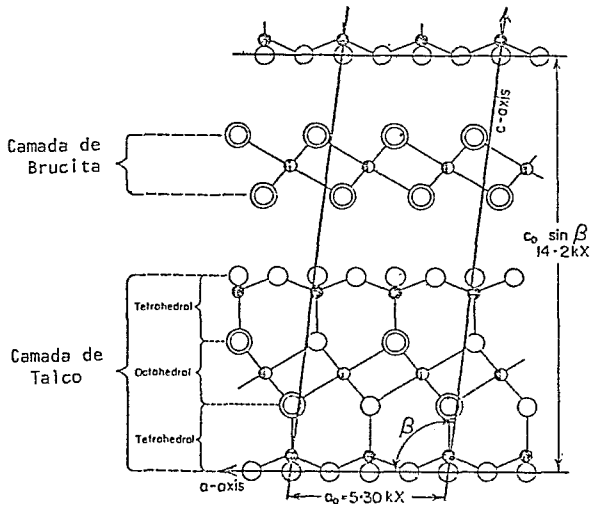


Figura 5.7 - A Estrutura da Chlorita segundo R.Grim(de "Clay Mineralogy").



íons-potássio presentes às vezes entre as camadas causa uma separação entre elas de .7 a .8 Å. Devido à ordenação das camadas se produz um polimorfismo e Levinson (1955) identificou quatro estruturas correspondentes a illitas de estrutura trigonal de três camadas (3T), uma de duas camadas monoclinicas (2M), outra de uma camada monoclinica (1M) e a última de uma camada monoclinica (1Md) também, porém desordenada, todas elas figuram na classificação por estruturas das argilas, apresentada na obra de Laugham já mencionada (pág. 15).

É interessante ressaltar, de acordo com Grim (1953), as diferenças entre illitas e as verdadeiras micas:

- 1) o alumínio substituindo o silício nos extratos tetraédricos é na proporção de quase 1:6, embora nas micas seja de 1:4;
- 2) íons de cálcio, magnésio e hidrogênio substituem parcialmente o íon de potássio que se encontra na posição "interlayer" e água está sempre presente;
- 3) a superposição das camadas é mais livre;
- 4) as illitas se apresentam como partículas muito finas embora as micas, que são bem cristalizadas, têm granulações relativamente grandes.

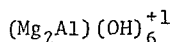
Vemos então que as illitas são potencialmente portadoras de água, de um tipo que logo descreveremos.

Finalmente é necessário recordar que as illitas são as argilas mais comuns em solos sedimentários (como é o caso da Ilha de Marajó).

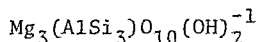
Uma imagem de sua composição mais geral é dada no gráfico anteriormente mencionado.

Grupo de Chloritas: a estrutura das chloritas bem cristalizadas consiste de camadas tipo talco, separadas uma das outras por unidades octaédricas, ricas em magnésio e totalmente hidratadas, chamadas brucitas. Desde que as camadas de talco e brucitas têm espessuras de  $9 \overset{\circ}{\text{Å}}$  e  $5 \overset{\circ}{\text{Å}}$  respectivamente (de acordo com a fig. 5.7) a altura da unidade estrutural é de  $14 \overset{\circ}{\text{Å}}$  aproximadamente. Substituições isomórficas podem se produzir tanto nas camadas de talco como aquelas de brucita. Na primeira há uma deficiência de cargas positivas, as quais são justamente balanceadas por um excesso de carga positiva no último e a estrutura total é neutra:

camadas de brucita



camadas de talco



As duas partes da estrutura são mantidas juntas por cargas eletrostáticas e por ligação de hidrogênio através dos íons hidróxilos de brucita em justaposição com oxigênios da camada de talco.

Dentro do grupo as espécies individuais são diferenciadas sobre a base de composições químicas diferentes e também pela forma em que se superpõem.

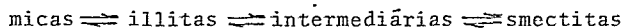
Laugham diz textualmente: "...degradação das chloritas geralmente se produz pela remoção preferencialmente das camadas de brucitas, resultando assim em estruturas expandíveis que se parecem portanto com as montmorillonitas em fases intermediárias de envelhecimento. Estas estruturas têm a propriedade de serem expandíveis e apresentam uma deficiência de carga relativamente alta: em consequência disto se comportam de uma maneira

similar às illitas degradadas".

As chloritas de sedimentos e solos, isto é, as encontradas em forma habitual na natureza, apresentam-se misturadas a outros minerais argilosos. Comparadas com suas próprias formas bem cristalizadas (encontradas nas rochas de origem ígnea e metamórficas) parecem conter mais ferro, ser de grãos mais finos e ter estruturas pobremente organizadas com cargas não totalmente balanceadas.

É importante neste momento deter-nos, em forma muito breve, nos aspectos gerais daquelas argilas já mencionadas frequentemente, chamadas montmorillonitas e vermiculitas, que são denominadas às vezes com o nome genérico de smectitas. Tais argilas são caracterizadas por serem bastante comuns na natureza e por admitirem camadas internas de água, sendo em consequência expandíveis. As montmorillonitas se apresentam como cristais extremamente pequenos e sua análise através de raios X não mostra características próprias reconhecíveis. Isto nos permitiria admitir que a análise através de raio X de nossas cerâmicas marajoaras, ao dar como resposta as illitas e chloritas, pressupõe a presença de montmorillonitas também.

No processo de envelhecimento dos minerais argilosos, Kagelschmidt (20) e Jackson (21) mostraram que as diferentes etapas na sucessão do tempo, que são por sua vez reversíveis, podem ser representadas do modo abaixo:



Em relação aos óxidos de alumínio e ferro podemos dizer que sua presença nos minerais de argila são constantes, fundamentalmente os primeiros em forma de curundum, como também o

trihidrato de alumínio, chamado habitualmente de gibbsita e os monohidratos chamados bohemitas e diásporas. Os óxidos de ferro são frequentemente encontrados nos minerais argilosos, sob a forma de magnetita, hematita e maghemitas. O primeiro pode existir ou "persistir como grânulos detríticos em solos sedimentários", segundo as próprias palavras de Laugham, isto é, como impurezas dentro das estruturas de spinel, muito parecidas uma vez que ambos os óxidos, o corundum e a magnetita pertencem ao mesmo grupo cristalográfico. Quanto aos hidróxidos de Fe, aos quais tendem os óxidos em seu envelhecimento, os mais comuns são as goethitas, o mais comum dos monohidratos presentes nas argilas e que é iso-estrutural com a diáspora. O seguinte é a lepidrocrocita, um monohidrato, análogo estruturalmente a bohemita. Em geral não são identificáveis por meio de raio X devido se apresentarem pobremente organizadas suas estruturas cristalinas e neste caso recebem em geral o nome de limonitas.

Com estas sumárias descrições das principais estruturas de minerais argilosos procuraremos explicar agora as regularidades constatadas experimentalmente.

Fazendo uma breve recapitulação do que foi exposto até o momento recordaremos que:

- a) por experiências bem confirmadas (Grim, Bradkley, Courtois e outros) como também por nossas próprias experiências, atribue-se os picos endotérmicos da espectroscopia ATD, em baixas temperaturas (entre 85°C e 150°C) à expulsão da água de hidratação;
- b) como foi mencionado anteriormente, o cozimento das peças das cerâmicas amazônicas nunca sobrepassou aos 800°C. Esta tempe

ratura, como se bem sabe por extensa bibliografia publicada. que está abaixo das temperaturas necessárias para a transformação das argilas em outros tipos de estruturas. Em outras palavras, esta temperatura está abaixo da temperatura de destruição das estruturas próprias das argilas;

- c) o fato fundamental de que os picos registrados experimentalmente por ATD, tenham um máximo de pico bem definido, permite atribuí-lo a uma transformação de fase bem definida.

Portanto, para encontrar uma explicação para estes dados experimentais adquiridos até agora, é imprescindível detornos no sistema argila-água; com tal finalidade seguimos os trabalhos de Grim e Laugham (19).

Desde o início importa fazer uma distinção fundamental entre os dois tipos de água, que podem ser extraídas dos minerais de argila. O primeiro é a água propriamente dita, mantida dentro das estruturas de argila ou superficialmente nos grânulos naturais que definem sua textura e que podem ser extraídas dentro de uma faixa compreendida entre os 25°C e 135°C (em nossas experiências). O segundo tipo é a água que é extraída acima de 300°C. Nossa atenção futuramente estará dirigida exclusivamente ao primeiro tipo descrito, posto que não foi encontrada, nas cerâmicas estudadas, evidências notáveis com relação ao segundo tipo.

A água perdida à temperatura baixa, pode, por sua vez, ser classificada de acordo com sua vinculação, seja com os minerais estruturados dos componentes das argilas, seja com a textura do material argiloso:

- 1) a água que se situa em poros: sobre as superfícies das partí

- culas naturais e sobre suas arestas;
- 2) no caso de chloritas, illitas, smectitas e outros tipos de argilas, a água que se situa entre os extratos naturais fundamentais que definem estes materiais argilosos;
  - 3) no caso das argilas denominadas sepiolitas, attal pugitas e paligorskitas, a água se apresenta nos espaços de forma tubular deixados pelas formações estruturais fundamentais que têm também forma tubular e são de grande longitude.

A água do tipo 1º) requer geralmente muito pouca energia para sua remoção e a secagem da argila realiza-se a uma temperatura pouco acima da temperatura ambiente.

As águas do tipo 2º) e 3º) requerem "... energia definida para sua completa remoção...", de acordo com as próprias palavras de Grím. No caso de vermiculitas e smectitas a temperatura necessária para sua completa remoção é ao redor de 100°C, atingindo imediatamente (Cap. 8).

É interessante descrever neste momento nossas experiências que vinculam a determinação dos dois tipos de água (1º) e (2º).

Para tal finalidade, trabalhamos simultaneamente com o espectrômetro Tracor Modelo ATD 202, descrito no primeiro capítulo, e que, por não possuir um sistema de vácuo prévio no momento do aquecimento das amostras, não pode evaporar a água aderida às partículas, que é a água de adsorção ambiente.

Como é visível no gráfico 5.8, os espectros obtidos com este aparelho numa amostra peneirada dez minutos antes de começar a varredura apresentam os picos localizados ao redor de 100°C, que no espectrômetro Metler são claros e bem definidos,

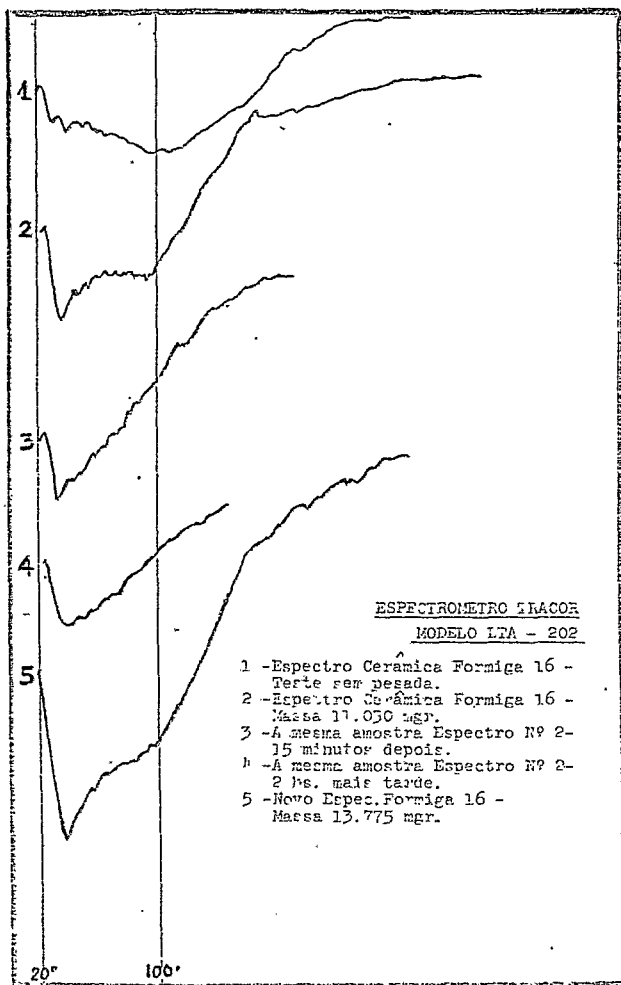


Figura 5.8 - Espectros de Análise Termo-Diferencial efetuados com o Espectrômetro TRACOR DTA - 202.

mascarados por picos maiores e muito pouco definidos, que começam bruscamente ao redor de 27°C. Depois de varrido um espectro com uma temperatura máxima de 250°C e deixando-se esfriar o sistema, efetua-se outra varredura com a mesma amostra e novamente aparece o pico largo de baixa temperatura, mas não o de 100°C. Isto é um claro indício de que este primeiro pico a baixa temperatura corresponde à água adsorvida rapidamente. Corroboramos essas observações pelo fato que, deixando numa balança de precisão, durante duas horas, uma amostra recém extraída do espectrômetro e, voltando a pesá-la, constata-se um aumento de aproximadamente 30% no peso. Isto, por sua vez, está de acordo com resultados de experiências análogas descritas por Grim, mas realizadas com argilas, cujos resultados estão expostos no gráfico 5.9.

Chegamos assim a conclusão da existência de dois tipos de água presentes e sabendo que o primeiro tipo é rapidamente adsorvido, nossa atenção dirigiu-se para o segundo tipo, cuja natureza necessita ser esclarecida.

Langmuir (22), Terzaghi (23), Hardy (24), Baver (25), Winterkorn (26), Low (27) e muitos outros pesquisadores apresentaram evidências mostrando que a água mantém-se diretamente sobre a superfície das partículas de argila num estado diferente do da água líquida.

As características específicas deste novo tipo de água poderiam ser restringidas, em geral, a distâncias muito curtas da superfície das partículas de argila. A espessura possível que teria a capa do que, daqui para frente, chamaremos de água estrutural, pode variar bastante, mesmo para um dado tipo de ar



ela e a transição deste tipo de água frente à água líquida como pode ser abrupta ou gradual, dependendo de fatores que serão considerados adiante.

Grim garante que o filme de água estrutural é melhor desenvolvido e parece ter sua maior espessura nos planos básicos daquelas estruturas cristalinas capazes de se expandir, como sucede com o grupo de smectitas. Recordemos que as illitas presentes em nossas cerâmicas podem converter-se, com o decorrer do tempo, em smectitas. A água dentro dos poros formados entre duas ou mais partículas poderia ser substancialmente água líquida, com água não líquida, estrutural, formando só um filme alongado sobre a superfície definindo os poros e donde as partículas naturais de mineral argiloso estão muito próximas. A maioria dos pesquisadores citados, especialmente Terzaghi, explica a natureza da água inicialmente adsorvida, baseando-se no caráter dipolar da molécula de água.

Numa primeira explicação do mecanismo de adsorção, poderíamos conceber que desde que a superfície da partícula de argila é normalmente carregada com cargas negativas, então os extremos positivos das moléculas de água são consideradas como atraídas para a superfície da argila e os extremos negativos dirigidos para fora.

Isto implica que as moléculas sobre a superfície real do material argiloso estarão altamente orientadas e o grau de orientação diminuirá quanto mais se distanciarem de tal superfície.

Estes conceitos se esclarecem quando se considera as atrações de hidrogênio e as distribuições de cargas ao redor da

molécula de água.

De fato esta molécula tem a forma de V, com o oxigênio no vértice e sendo a distância intermolecular da ligação O-H de 0,96 Å e o ângulo que formam estas ligações oscila entre 103° e 106°, sendo aproximado ao ângulo para formar um tetraedro que é de 109°. Por outro lado, há quatro regiões nas quais a densidade dos elétrons das capas exteriores é máxima.

Duas destas regiões estão associadas com o par de elétrons não emparelhados e são localizadas por cima e por baixo do plano determinado pelos três núcleos dos átomos que formam a molécula. Portanto, a distribuição de carga total da molécula de água se parece a um tetraedro com dois vértices positivos e dois vértices negativos.

Quando duas moléculas de água se aproximam uma da outra, há uma atração eletrostática entre um vértice positivo de uma molécula e um vértice negativo da outra, isto é, há uma interação elétrica entre o próton da primeira e o par de elétrons não emparelhados da segunda. Quando o próton do hidrogênio envolvido neste processo está presente, a ligação é chamada ligação de hidrogênio. Cada molécula de água pode formar quatro ligações tipo hidrogênio, uma em cada vértice do tetraedro. Portanto, em um conjunto de moléculas de água há uma tendência para que, cada molécula, seja ligada a quatro moléculas de água vizinhas, rodeando-a, em consequência, todas elas, em um ordenamento tetraédrico. Finalmente estas ligações, ao ir crescendo, formam camadas de anéis hexagonais (fig. 5.10).

Por simples consideração da pequena variação da densidade, estima-se que, quando o gelo passa a água líquida, esta

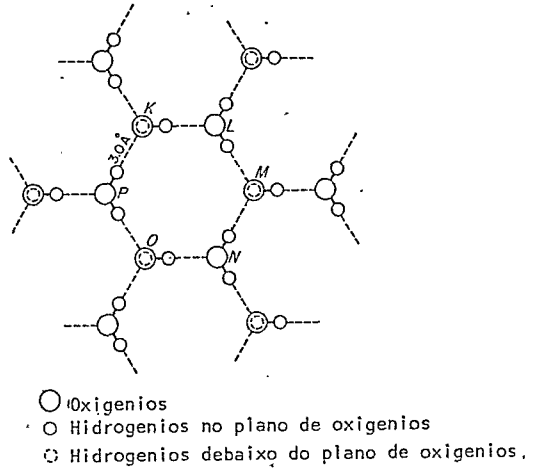


Figura 5.10 - Arranjo de oxigenios e hidrogenios numa rede de agua (Segundo Hendricks e Jefferson - do trabalho de Grim).

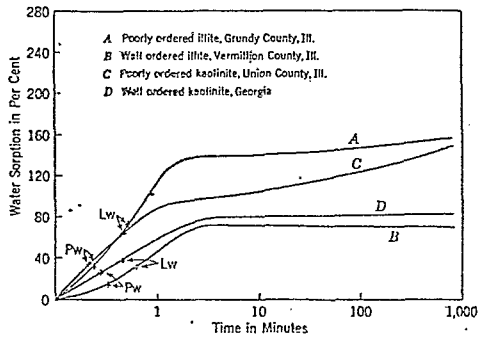


Figura 5.9 - Curvas de adsorção de agua em função do tempo, segundo White e Pichler (da Obra de R.E.Grim).

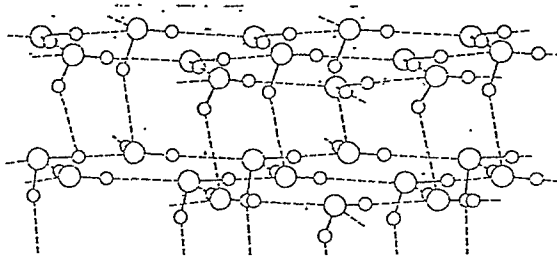


Figura 5.11 - Configuração de água adsorvida diretamente adjacente ao plano basal das superfícies das argilas, segundo Hendricks e Jefferson (Da obra de R.E.Grim).

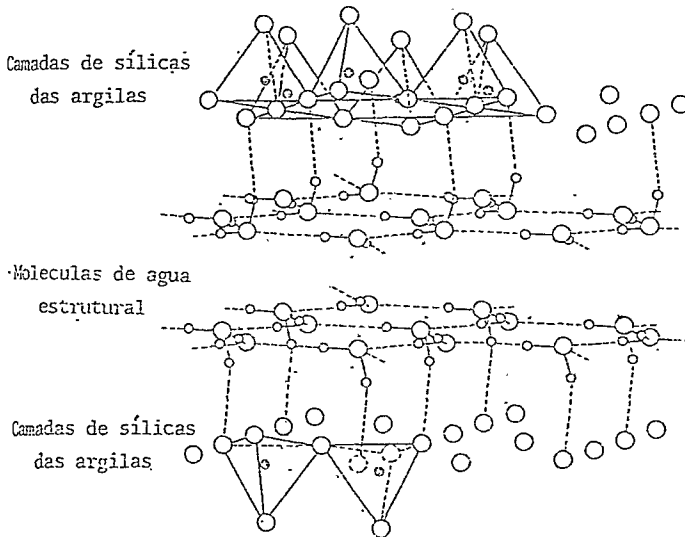


Figura 5.12 - Configuração da rede de água proposta por Hendricks e Jefferson, exibindo as ligações de hidrogênio às superfícies adjacentes de argilas (Da obra de R.E.Grim)-

retêm ainda um alto grau de ligações tipo hidrogênio, ou seja, na terminologia de Morgan e Warren (28) tem "a broken down ice structure".

Como a superfície dos minerais de argila, em suas camadas simples, está constituída seja por átomos de oxigênio ou grupos de hidróxilas ordenados em forma hexagonal, então, de acordo com Hendriks e Jefferson (29), Macey (30) e Forslind (31) pode-se admitir que coincidem ponto por ponto com um modelo parecido da estrutura por ligações de hidrogênio da água estrutural (figs. 5.11 e 5.12).

Agora bem, como as camadas da rede cristalina de argila contêm excesso de elétrons, em geral, devido às substituições isomórficas de cátions, concebe-se, de acordo com trabalhos de Lennard-Jones, Pople (32) e Frañk (33), que "há razões para crer que uma ligação de covalência pode ocorrer entre um hidrogênio disponível de um hexágono de água estrutural e a superfície da estrutura tetraédrica ou octaédrica das camadas fundamentais dos diferentes minerais de argila" (da obra de Grim).

Isto ocorrerá devido à distorção dos elétrons não aparelhados pelos prótons dos elementos positivos das quatro moléculas; tal distorção leva à formação de ligação do tipo hidrogênio adicionais, numa forma cooperativa. O par de elétrons não emparelhados dos átomos de oxigênio na superfície de um mineral de argila, poderiam ser facilmente distorsionáveis por causa do excesso de elétrons na rede e, portanto, é razoável aceitar que as moléculas de água adjacentes a uma superfície de mineral argiloso são ligadas aos átomos de oxigênio da superfície por ligações tipo hidrogênio.

A existência de ligações covalentes poderia alterar a distribuição eletrônica nestas moléculas e tornar mais fácil para elas formar ligações covalentes adicionais com outras moléculas na mesma camada ou na seguinte. Então, poderia esperar-se que aquelas, no segundo extrato ou camada, formassem ligações tipo hidrogênio de caráter parcialmente covalente com os seus vizinhos e assim por diante. Isto seria muito aceitável a respeito das superfícies de planos basais, contendo oxigênios correspondentes, às formas estruturais básicas de tetraedros ou octaedros, mas, é também aceito como possível, nunca improvável, que seja efetuada a ligação quando esses planos basais contêm oxidrilas. Logo, por posteriores considerações de estrutura, concebe-se que, se a primeira camada de água estrutural está ligada por hidrogênios como as camadas da rede de argila, induz também uma firmeza na ligação da segunda camada, diminuindo gradativamente o seu ordenamento cristalino quanto mais se afasta da superfície.

Aqui é necessário deixar bem definido, como uma premissa fundamental que Grim, a quem estamos seguindo em nossos raciocínios, em nenhum momento faz distinção sobre o tipo de superfície ao qual estaria ligada a água estrutural, seja a superfície pertencente à que define o volume das partículas naturais ou a superfície determinada pelas camadas elementares tetraédricas ou octaédricas. O que interessa nesta descrição é a estrutura cristalina da dita superfície.

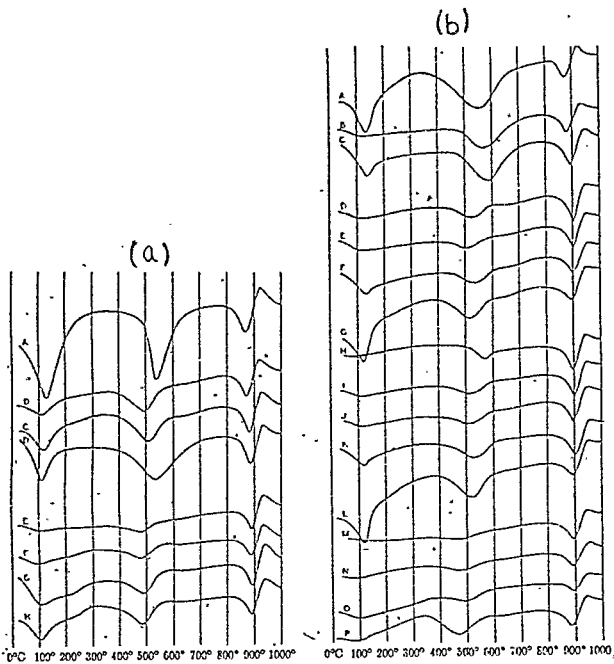
Quanto a espessura provável das camadas de água estrutural, diremos apenas que existem divergências notáveis entre os autores dedicados ao problema, devido, em geral, ao método

de cálculo ou tipos de medidas empregados. Os cálculos vão desde 10 Å até várias centenas de angstroms.

Estudos cuidadosos de Bradley, Clark, Grim, Hoffman e Hausdorf, têm permitido concluir que as smectitas em geral, têm um tipo de hidratação que Grim chama de "step-wise hydration" hidratação gradativa - isto é aquela que se produz dentro dos espaços deixados pelas camadas de formações tetraédricas ou octaédricas e caracterizando-se por sucessivas formações de camadas mono-moleculares.

É interessante ressaltar a opinião de Grim sobre a estabilidade deste tipo de hidratação: "... um considerável corpo de evidências, não publicadas extensamente, mostra que as smectitas, quando sujeitas a longos períodos de tempo, em condições de umidade uniforme, desenvolvem características de hidratação de considerável estabilidade...". Como vemos, já se prevê que poderíamos esperar regularidades a respeito da hidratação inter-estrutural das smectitas no transcurso de longos períodos de tempo.

Esta regularidade na hidratação "interlayer" fica evidenciada num trabalho de Grim e Bradley de 1948 (15) que consideramos muito importante, quase definitivo para o nosso presente estudo. Nele, e apenas interessando-se por argilas, evidencia-se experimentalmente, que existe uma evolução dos picos de baixas temperaturas (entre 100°C e 200°C) dos espectros ATD, tipificando uma reidratação dos minerais de argila. Para isto tomam-se diversos tipos de argilas: montmorillonitas, illitas, kaolinitas e halloysitas, que são esquentadas a diferentes temperaturas, de 500°C a 800°C, com diferentes tempos de exposição. Rea



5.13a - Curvas de ATD de illita, Fithian, Illinois.

A.	Não esquentada.						
B.	Esquentada 600°C durante 3 horas, curva efetuada após 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.						

5.13b - Curvas de ATD de illita, Grundy County, Illinois.

A.	Não esquentada.						
B.	Esquentada 450°C durante 1 hora, curva efetuada após 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.						



lizam-se os espectros e, deixando o tempo correr, tomam-se (no caso de montmorillonitas e illitas, para nós as mais importantes neste momento) com lapsos de horas, um dia, quinze dias, se tenta dias e finalmente aproximadamente um ano. Pode-se apreciar claramente (figs. 5.13) que os picos ao redor de 100°C que desaparecem ao ser as amostras retiradas do forno, imediatamente depois de esquentadas, começam a reaparecer gradativamente no decorrer do tempo.

Esclareceremos que este trabalho trata, fundamentalmente, de:

- a) argilas, não cerâmicas, isto é o material básico para a confecção de cerâmicas, mas não trabalhado;
- b) argilas puras, elementares e bem definidas, possivelmente bem cristalizadas, que não seriam o caso do material argiloso utilizado pelos indígenas, os quais poderíamos afirmar sem erros grosseiros, que são pobremente cristalizados, o que induz, em consequência, uma lenta reidratação.

## 5.2 - Interpretação dos resultados obtidos mediante espectroscopia ATD.

Como os resultados experimentais expostos no Capítulo II demonstraram que, em primeira aproximação, existiria uma relação linear entre o decorrer do tempo histórico e a quantidade de água estrutural entre as superfícies criadas pelas camadas fundamentais e a imediata vizinhança de partículas naturais de argila. pretendemos nesta parte esboçar uma explicação dessa regularidade.

O processo de regeneração das argilas através do tempo requer que a água volte a ocupar os sítios que tinha antes do cozimento das cerâmicas e que adquiere novamente sua estrutura cristalina.

Ficam esboçados assim os problemas fundamentais que se colocam:

- 1º) forma em que se efetua a penetração da água até alcançar o lugar que ocupará permanentemente;
- 2º) forma em que se desenvolverá o processo de conversão da água líquida-gasosa à água cristalina.

O primeiro problema é evidentemente muito complicado porque, por natureza do material que é polifásico desde o ponto de vista físico-químico, e por sua distribuição e formas que possui dentro das cerâmicas, não poderemos admitir um único mecanismo de difusão se não que é preciso levar-se em conta que por estas razões podem produzir-se os diferentes tipos de difusão, através das estruturas cristalinas.

Mas pode-se fazer uma simplificação, de acordo com o método seguido por Adda e Philibert (34) para a solução das equações de Fick, resolvidas para sistemas polifásicos.

Partindo de

$$J = D \frac{dc}{dx}$$

onde:

J é o fluxo da substância difundente

c sua concentração (nº átomos/volume)

D coeficiente de difusão

x profundidade de penetração.

Esta expressão é a primeira equação de Fick e dela se deriva a segunda equação de Fick:

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

supondo que D é independente de x.

A solução destas equações para uma mistura de várias fases, com coeficientes D de difusão constante, para cada fase, e aplicadas a uma placa delgada (supondo, em consequência, uma geometria adequada a formações naturais de camadas apresentadas pelas estruturas tetraédricas e octaédricas das argilas, já descritas), dá como solução da primeira equação de Fick, para o regime estacionário de fluxos difundidos:

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

onde

M é a massa material penetrante

S a superfície da placa

l a espessura da placa

$c_1$  e  $c_2$  as concentrações do material para as abcissas de :

$$x = 0 \rightarrow c_1$$

$$x = l \rightarrow c_2$$

É evidente que sua integração produz uma relação linear.

Para chegar a este estado estacionário, é preciso estudar o sistema com a ajuda da segunda lei de Fick.

Ela dá como solução para uma concentração  $c_s$  externa

constante no tempo, e para um tempo muito grande:

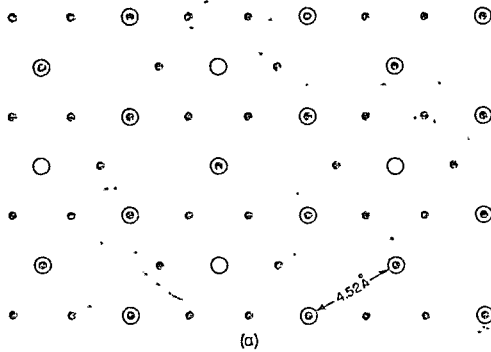
$$M(t) = D c_s / \lambda \quad (t - \lambda^2/6D)$$

onde se vê novamente uma relação linear.

É necessário resolver agora o problema da forma em que se produz a cristalização da água que alcançou o lugar apropriado para permanecer em equilíbrio.

Para isto faremos um modelo simples baseado nas idéias básicas para descrever a cinemática do crescimento de cristais e supondo que isto só ocorre acima dos planos de base determinados pelos vértices dos tetraedros de sílica ou octaedros de aluminas, que, como recordaremos, são compostos de oxigênios ou oxidrilas formando ambos uma rede plana hexagonal (fig. 5.15), podendo por conseguinte ao crescer o cristal de argila com água estrutural, sobrepor-se a estes planos de base os planos hexagonais de água cristalizada, como foi descrito no capítulo anterior.

Estas suposições se fundamentam nos trabalhos de Hendriks e Jefferson (29). Grim (página 240 da obra já citada) citando estes autores, diz: "... na configuração de Hendriks e Jefferson cada molécula de água se localiza sobre um oxigênio da superfície determinada pela camada externa naquelas argilas formadas por três camadas elementares". Nós acrescentamos que um exemplo típico seriam as illitas, dentro deste caso. A teoria de crescimento de cristais, em sua forma simples, por nós utilizada, requer a existência de uma fase só, a fim de não criar discontinuidades.



• Camadas de Oxigênios formando a superfície  
○ Átomos de oxigênios da água estrutural  
Figura 5.14 - Superposição da água estrutural sobre a superfície da camada de oxigênio do mineral argiloso, segundo Macey.

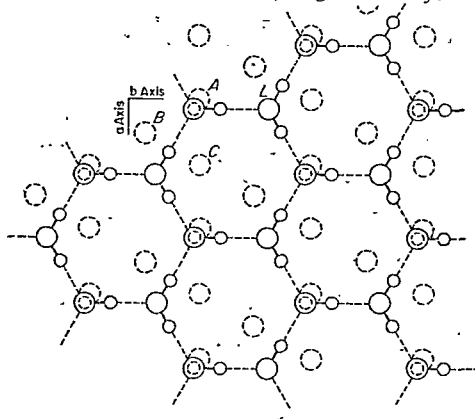


Figura 5.15 - Superposição da rede de água acima da camada de oxigênios dos planos basais de argilas, proposto por Hendricks e Jefferson. Círculos tipo A, B, C, etc são átomos de oxigênios das camadas de argilas, 2.73 Å abaixo do plano de moléculas de água.

Mas o fato de que a água se estrutura acima das camadas elementares de argilas, não transgride o princípio de continuidade, pois os hexágonos determinados pelos oxigênios da água cristalina, afirmam-se sobre os vértices dos tetraedros de silício ou octaedros de alumínio ocupados, por sua vez, por oxigênios. Como esses hexágonos têm as mesmas dimensões que os hexágonos da água fica assim explicado o problema da continuidade.

Tendo sempre presente estas últimas idéias e, supondo que já se estabeleceu um estado estacionário de crescimento, que de acordo com N. Cabrera e R. Coleman (35) "... o tempo requerido para o estabelecimento de condições apropriadas para um estado estacionário real é usualmente longo", seguiremos os delineamentos gerais descritos por estes autores e baseado, por sua vez, num trabalho de Frank (36).

Se aceitamos como fundamento para a cinética do crescimento de cristais, as relações que vinculam as coordenadas superficiais das camadas monomoleculares que se ligam ao cristal já constituído:

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

onde  $z$  é a coordenada do eixo vertical à dita superfície plana; chamando  $p$  e  $q$  as inclinações segundo os eixos  $x$  e  $y$  respectivamente e  $R$  a razão de crescimento no ponto  $(x, y)$  ao tempo  $t$ , de finidos por

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

estas relações segue-se

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

Estas últimas equações são uma consequência das leis de conservação do crescimento de cristais por camadas monomoleculares. Isto resulta particularmente claro se consideramos o caso em duas dimensões ( $q = 0$ ) e chamando  $h$  a espessura destas camadas, tem-se que  $p/h$  é a densidade de camadas ("steps") e  $R/h$  é a velocidade de crescimento vertical, em um ponto da superfície, por unidade de tempo.

Supõe-se nesta teoria que o crescimento partiu de um ponto arbitrário de inclinações  $p_p, q_0$ , com uma intensidade de fonte de crescimento  $R(p, q) = R_0$ . Igualmente é feita a simplificação de que a intensidade da fonte  $R_0(t)$  é função somente do tempo e que, distante da fonte,  $R$  depende somente das condições locais de  $p$  e  $q$ , tudo isto supondo condições externas constantes (temperatura, supersaturações, etc.). Em consequência, poderemos agora eliminar  $R$  da equação (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 consequência desta equação temos:

$$\frac{\partial p}{\partial t} + \frac{\partial R}{\partial p} \frac{\partial p}{\partial x} + \frac{\partial R}{\partial q} \frac{\partial p}{\partial y} = 0 \quad (4a)$$

Similarmente:

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

Ambas proporcionam duas equações diferenciais não lineares de primeira ordem que podem ser resolvidas pelo método das características.

Este método é aplicável em três dimensões como foi demonstrado por F.C. Frank, mas, se por simplicidade, só consideramos duas dimensões e unicamente para a inclinação  $p$  termos, então, partindo de (4a):

$$\frac{\partial p}{\partial t} + c \frac{\partial p}{\partial x} = 0 \quad (5) \quad \text{onde} \quad c = \frac{dR}{dp}$$

A solução da equação (5) é obtida então em termos da relação linear

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

ou seja

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

que é aquela que pretendíamos chegar - o crescimento superficial como função linear do tempo.

Em geral esta aproximação é correta porque as formações cristalinas estruturais de argilas formam camadas que se prolongam preferencialmente em uma direção, de acordo com a classificação geral exposta no livro de Grim e adotada por nós, neste capítulo.

### 5.3 - Análise dos espectros Mössbauer das cerâmicas indígenas.

Nesta seção faremos uma análise dos resultados obtidos mediante a espectroscopia Mössbauer aplicada ao estudo de cerâmicas arqueológicas.

Em primeiro lugar, é notável comprovar a semelhança en-



tre os resultados físicos obtidos estudando restos arqueológicos de povos e culturas tão distantes e tão diferentes quanto à formação intelectual, costumes e meios de vida, tais como são as culturas helênicas, por um lado, e os povos desta América-Índia, por outro lado, mais concretamente, aqueles que habitaram a baía do Rio Amazonas.

Mas, apesar de certas regularidades encontradas primeiramente pelo grupo grego e depois por nós, não foi possível, por parte de Kostikas e colaboradores, achar um caminho para derivar de suas pesquisas parâmetros que determinem de forma inequívoca uma relação uniforme com o tempo histórico.

Tendo em vista estas premissas, tentaremos expor nossa interpretação de ambos os gráficos de frações magnéticas.

Consideramos primeiro as respostas Müssbauer em relação aos possíveis compostos de Fe presentes nas cerâmicas.

Como descrevemos anteriormente, o ferro presente nas argilas numa proporção de aproximadamente 10% da massa total, pode ser encontrado nas seguintes formas:

- i) - óxidos de Fe:  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>1-x</sub>O<sub>x</sub> (wustita), Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.
- ii) - hidróxidos de Fe:  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  e  $\delta$ -Fe(OH), Fe(OH)<sub>2</sub>.
- iii) - Fe<sup>+3</sup> e Fe<sup>+2</sup> (em menor proporção) como formando parte da rede cristalina (Fe estrutural).

É importante examinar em forma conjunta o comportamento Müssbauer destes compostos diferentes de Fe em função da temperatura. Para isto e com a finalidade de obter uma visão do conjunto mostramos a Tabela I (Capítulo I - Superparamagnetismo) da obra de R. Cohen (37) (Tabela 5.2).

Estudando esta tabela vemos que, do ponto de vista da

Tabela 5.2 - Parâmetros Mossbauer dos principais óxidos, hidróxidos de Fe.

TABLE I									
Mössbauer Parameters for Iron Oxides, Hydroxides, and Hydroxynoxides									
Compound	Method of Preparation	Site	Temp. (°K)	H (kOe)	Q.S. (mm/sec)	I.S. (mm/sec)	I.S. vs. Fe (mm/sec)	Magnetic Trans. Temp. (°K)	Ref
α-FeOOH	Natural	—	0	510	—	—	—	393.3	1
			90	500	—	—	—	—	1
			300	389	—	+0.26 (P)	+0.61	—	1
β-FeOOH	Ppt. from Cl <sup>-</sup> and NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> solns.	—	80	481	0.17	+0.20 (Cu)	+0.43	—	2
			80	445	0.12	+0.06 (Cu)	+0.29	295 (d)	2
β-FeOOH small particles, spindle-shaped	Ppt. from Cl <sup>-</sup> soln.	—	80	485	0.64	+0.61 (NaNP)	+0.38	—	3
			RT*	—	0.62	+0.63 (NaNP)	+0.39	—	3
δ-FeOOH	Ppt. from sulfate soln. and H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , dried at 45°C	—	80	505	—	—	—	—	—
			300	525	—	—	—	—	—
γ-FeOOH	Oxidn. of Fe(OH) <sub>2</sub>	—	295	—	0.60	+0.64 (NaNP)	+0.38	—	5, 6
			95	—	3.13	+1.62 (NaNP)	+1.36	—	5
			195	—	3.06	+1.55 (NaNP)	+1.29	—	—
			298	—	2.92	+1.44 (NaNP)	+1.18	—	—
			4.2	200	3.06	+1.48 (SS)	+1.22	—	7
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Heat in CO <sub>2</sub> -CO	Fe <sup>2+</sup> (A)	297	—	0.46	+0.68 (Cu)	+0.91	—	8
			297	—	0.78	+0.63 (Cu)	+0.86	—	—
			203	—	0.58	+0.73 (Cu)	+0.96	—	—
			203	—	1.00	+0.70 (Cu)	+0.93	—	—
FeO	Natural	—	RT*	—	0.8	+0.93 (Fe)	+0.93	198	9
			298	493	0	+0.25 (Fe)	+0.25	—	10
			77	514	0	+0.44 (Fe)	+0.44	—	—
			4.2	516	-0.06	+0.42 (Fe)	+0.42	—	—
			298	460	0	+0.65 (Fe)	+0.65	—	—
			77	499	-0.76	+0.74 (Fe)	+0.94	—	—
			4.2	510	-0.89	+0.99 (Fe)	+0.99	—	—
			298	490	0	+0.23 (Fe)	+0.23	—	10
			77	517	0	+0.42 (Fe)	+0.42	—	—
			4.2	518	0	+0.44 (Fe)	+0.44	—	—
Fe <sub>2-03</sub> O <sub>4</sub>	Reference 11	—	298	459	0	+0.62 (Fe)	+0.62	—	—
			77	503	-1.50	+0.76 (Fe)	+0.78	—	—
			4.2	509	-1.66	+0.74 (Fe)	+0.74	—	—
			296	518	+0.42	+0.39 (Fe)	+0.39	260° and 956°	12
			83	542	-0.69	—	—	—	—
γ-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Not given	A	300	502	—	+0.33 (Cr)	—	—	13
			300	503	—	+0.55 (Cr)	—	—	—

\* Key to references. (1) van der Woude and DeKker (1966). (2) Moreira et al. (1973). (3) Voznyuk and Dubinin (1973). (4) Džerić et al. (1964). (5) Pritchard and Mould (1971). (6) Terrell and Spilerman (1963). (7) Miyamoto et al. (1967). (8) Johnson (1969). (9) Vaughan and Drickamer (1967). (10) Evans and Hafner (1969). (11) Kullerød et al. (1968). (12) Kündig et al. (1966). (13) Khalafalla and Morrish (1972).\*

\* RT = room temperature

\* See van der Woude (1966) for data up to 900°K in graphical form.

resposta Mössbauer, todas elas podem dar quatro tipos diferentes de espectros: a) puramente magnético, caracterizado por seis linhas (ou 12 se houver dois sítios magnéticos; b) puramente paramagnético, caracterizado por um só pico central (ou um e às vezes dois dubletes, se possui interação quadrupolar); c) uma mistura de dois espectros anteriores, que é o comportamento mais comum e cuja proporção é aquela que utilizamos para nosso gráfico de frações magnéticas; d) existe uma outra possibilidade, que é aquela que chamamos de superparamagnetismo e cujas manifestações Mössbauer são idênticas às respostas paramagnéticas, não podendo ser distinguidas somente com o Efeito Mössbauer.

Também é possível ver-se, naquela Tabela, que um mesmo composto pode mudar de comportamento quando se varia a temperatura a que se obtém o espectro. Sob este ponto de vista podemos fazer uma classificação geral da resposta Mössbauer, dividindo todas as faixas de temperatura usadas com mais frequência nas experiências dos diferentes pesquisadores, em três regiões:

- 1a) de 4.2K a aproximadamente 70K - região que chamaremos de "baixas temperaturas".
- 2a) de 70K a 260K aproximadamente - região que chamaremos de "temperatura intermediária".
- 3a) de 260K a 700K aproximadamente - região que denominaremos de "temperatura ambiente".

De acordo com os resultados experimentais, temos que:

- 1º) em geral, os hidróxidos têm uma resposta Mössbauer, à temperatura ambiente, puramente paramagnética; na região intermediária encontram-se as duas simultaneamente, paramagnéticas e magnéticas. aumentando a proporção e a intensidade da inte

ração magnética a baixas temperaturas, ficando o momento quadrupolar como uma perturbação da interação hiperfina magnética. Abaixo dos 10K a resposta é totalmente magnética;

2º) em total contraste com os hidróxidos, os óxidos em geral dão em todas as regiões de temperatura uma resposta puramente magnética exceto a wustita que, à temperatura ambiente, dá uma resposta que é uma mistura dos dois tipos fundamentais. Mas todos, a baixas temperaturas, dão uma resposta puramente magnética.

Com relação a intervenção do superparamagnetismo diremos que depende, em primeiro lugar, da forma de preparação dos óxidos e, em segundo lugar, sua presença pode ser detectada em todas as regiões usuais de temperatura. Pelos trabalhos de Kün - dig e Bmmel (38), assim como também do trabalho de Kostikas, Gan - gas e col. (3), sua contribuição é pequena, em torno de 2%, quando a temperatura está abaixo dos 5K, diminuindo nessa proporção, portanto, a população de resposta magnética.

Vejamos o que ocorre agora com os espectros Mssbauer das cerâmicas: se tomamos os valores de frações magnéticas de nosso gráfico a diferentes temperaturas, comprova-se, na região de temperatura ambiente, que são quase totalmente paramagnéticos ou superparamagnéticos; não é possível separar ambos os estados e na região de temperatura intermediária também não é possível distinguir esses processos, mas à temperatura de 4.2K os valores passam praticamente de zero a .60 e às vezes até .80. Nosso raciocínio é o seguinte, neste caso: se nas cerâmicas se encontram os óxidos ou hidróxidos nas condições previstas e tabeladas pelos dois trabalhos mencionados anteriormente, deveriam encon -

trar valores acima de .97 se fossem, em sua totalidade, superparamagnéticos; e em torno de 1.00 se fossem, em sua totalidade, puramente paramagnéticos. Portanto, temos que procurar outro mecanismo para explicar os valores achados nesta discrepância.

Kostikas, Gangas e col., tendo em conta o aumento da fração magnética à temperatura ambiente, quando mais nova é a cerâmica, argumentam que isso é devido ao mecanismo de envelhecimento e afirmam que a causa é a ação da água de adsorção que vai transformando os óxidos em hidróxidos, ao mesmo tempo que produz uma ruptura das partículas, diminuindo seu tamanho em tal grau que mesmo a baixas temperaturas teriam uma manifestação superparamagnética (30 A).

Nisto concordamos plenamente com eles, não somente por que é razoável, mas porque está de acordo com os resultados obtidos em nossas próprias experiências com ATD. Mas não concordamos na forma com que se pretendem justificar suas conclusões. Eles, de acordo com o trabalho apresentado no Congresso de Corfú sobre Efeito Mössbauer, submeteram amostras de cerâmicas relativamente novas a uma variação brusca de 15°C a cada cinco segundos, num intervalo de 3 horas, conseguindo obter um espectro parecido com aqueles das cerâmicas antigas. Entretanto, achamos que este método é mais apropriado para o tratamento dos processos que ocorrem nos materiais metálicos e que na literatura especializada é chamada de fadiga mecânica (segundo L.H. Van Vlack (39)). Sabemos que na natureza isto não acontece e que as variações de temperatura que pode sofrer uma cerâmica nunca podem ser tão bruscas. A cerâmica, como resto arqueológico, é encontrada geralmente enterrada, e a terra, como é sabido, é isolante térmico. Além disso, a pas-

sagem do dia para a noite ocorre com variações muito lentas de temperatura.

Com este método eles solucionavam simultaneamente dois problemas:

- 1º) o caminho por onde se consegue umedecer os domínios magnéticos mediante a água de adsorção nas partículas (sabendo que estas em média são 100 vezes maiores que aqueles). Então ao produzir-se o "micro-cracking", como chamam a quebra de partículas, a água tem possibilidade de molhar os domínios magnéticos quando as partículas já divididas atingem o tamanho dos domínios:
- 2º) a percentagem dez vezes maior do que deve ocorrer normalmente quando se trata de óxidos ou hidróxidos de Fe puros nos espectros Mössbauer à 4.2K, em relação à fração superparamagnética.

Propomos outro mecanismo que leva aos mesmos resultados: sabendo, por nossas experiências com espectroscopia ATD, que a água entra nas partículas através do processo de formação de água estrutural entre as camadas fundamentais, acreditamos que esta é a via mais apropriada para que a água possa atingir os domínios magnéticos e assim formar os hidróxidos de Fe. Quanto à formação de partículas menores, que dão origem à aparição do superparamagnetismo, tendo em conta que a análise por raios X nos demonstra a presença de illitas e chloritas, argilas que admitem água estrutural entre suas camadas, este tipo de água, ao entrar para formar parte da estrutura cristalina, aumenta a separação entre camadas, que, quando não existe água, no estado que ficam imediatamente após cozidas. é de  $\sim 10 \text{ \AA}$ . A entrada da água eviden

temente criará tensões elásticas que poderiam justificar a quebra de partículas que definem a textura do material cerâmico, em vista de que as illitas e chloritas, achadas dentro das cerâmicas, não admitiriam variações de tensões sem quebrar as partículas porque elas estão dentro de uma estrutura muito rígida, diferentes das condições em que são encontradas comumente no solo.

Até aqui estudamos a intervenção de óxidos e hidróxidos de Fe na determinação dos espectros Mössbauer de cerâmicas. Mas não previmos ainda a intervenção de  $\text{Fe}^{3+}$  (e o  $\text{Fe}^{2+}$  em menor proporção), fazendo parte das estruturas cristalinas, fundamentalmente em substituição aos íons  $\text{Al}^{3+}$  nas estruturas octaédricas básicas.

Kornienko e Prokhorov (40), Kash, Kornienko e Smirnov (41) determinaram seu caráter paramagnético por meio de espectroscopia EPR, em concentrações que seriam aproximadamente as que se encontram nas argilas. Os valores dos parâmetros que definem o Hamiltoniano de spin foram determinados numa faixa de temperaturas que vai de 300K até 4.2K. Por outro lado, com Efeito Mössbauer, Wertheim e Remeika (42), apoiados num trabalho de Dekker e Van der Woude (43), mostram que é possível ver que à temperatura de 78K há uma resposta Mössbauer composta de interações magnéticas e doubletes paramagnéticos. Acreditamos, então, na possibilidade de que o Fe estrutural intervenha também, junto com o superparamagnetismo devido ao envelhecimento, nos valores da fração magnética obtida a baixas temperaturas. O mecanismo seria possivelmente o seguinte: quando se aquece a argila para cozer a cerâmica, de acordo com Grim, produz-se uma migração de íons Fe e formam-se domínios maiores que os já existentes nas argilas naturais. No enve-

lhhecimento, quando a água estrutural começa a penetrar entre as camadas naturais das argilas elementares e atinge os domínios, é possível que se produzam dois efeitos: a) hidratação dos óxidos; b) transporte pela água líquida, não cristalizada ainda, de íons  $Fe^{3+}$  tirados dos domínios magnéticos, até as estruturas argilo - sas, preenchendo os defeitos e vacâncias, tudo isso no decorrer do tempo histórico, isto é, como uma contribuição ao processo de envelhecimento.

Fazendo um resumo de tudo que foi exposto anteriormente, concluímos que somente à temperatura de 4.2K poderemos obter conclusões dos espectros Mössbauer, que nos conduzem a uma futura e possível relação confirmada entre conteúdo de água estrutural - tempo arqueológico e se ainda aceitamos que esta água seja a causa exclusiva da criação do "superparamagnetismo de envelhecimento" e o retorno por parte dos íons de  $Fe^{+3}$  a seu antigo lugar original nas estruturas básicas, substituindo o Al e Si.

Em apóio a estas interpretações, apresentamos dois gráficos, o primeiro baseado em dados do gráfico de frações magnéticas do trabalho de Kostikas, Gangas e col. e, o segundo, a partir de espectros Mössbauer de cerâmicas datadas na França. Como ordenadas, tomamos o valor 1-R (ou seja, no lugar do valor da fração magnética, adotamos como ordenadas, as frações paramagnéticas dos espectros efetuados a 4.2K). Na realidade, dentro de nossas idéias, que estamos graficando aqui, deveríamos chamar de frações superparamagnéticas. No gráfico correspondente as nossas amostras foi usado como valores de abcissas temporais os dados tirados da tabela 4.3 (Figura 5.16).



Obtêm-se, então, uma relação linear e crescente, cuja analogia com o gráfico de conteúdo de água estrutural dos resultados de ATD obtidos com as cerâmicas brasileiras é bastante sugestivo.

Isto nos induz a pensar que deve existir uma relação também linear entre a quantidade de água, fator fundamental de envelhecimento (causa) e seus efeitos no tempo: superparamagnetismo e reinstalação do  $Fe^{+3}$ , extraídos dos domínios magnéticos na rede estrutural das argilas originais.

Estas correlações, ainda que promissoras no sentido de indicarem um caminho para o esclarecimento do mecanismo (s) de envelhecimento de cerâmicas arqueológicas, não permitem no atual estágio de conhecimentos dar uma resposta definitiva a este problema. Acreditamos mesmo que outras técnicas, além da espectroscopia Mössbauer, ATD, são indispensáveis para projetar mais clareza no conjunto de fatos descobertos e permitir então uma interpretação definitiva destes mecanismos envolvendo materiais tão complexos como são as cerâmicas.

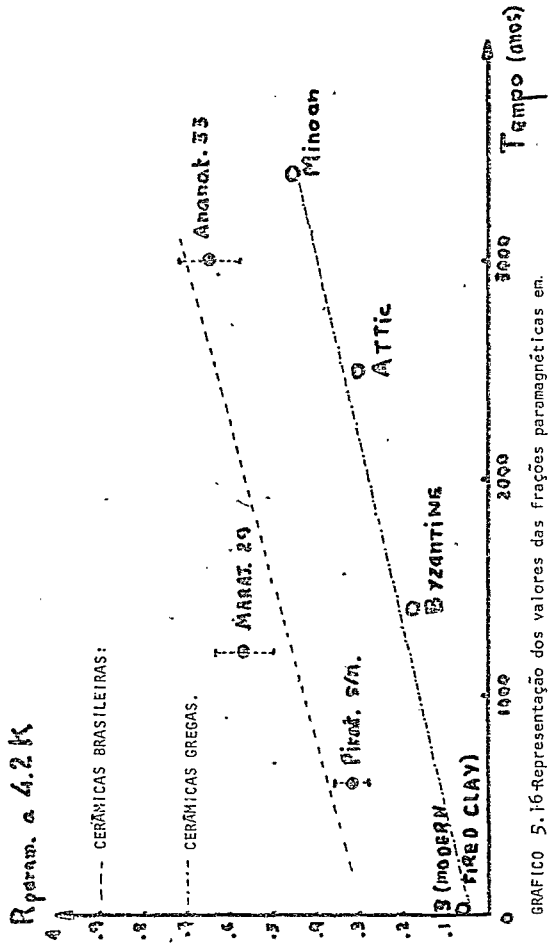


GRAFICO 5.16-Representação dos valores das frações paramagnéticas em função de sua antiguidade, de amostras de origem brasileira e gregas.


- R E F E R E N C I A S -

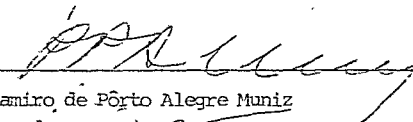
- 1 Cousins D.R. e Dharmawardena K.G. - Use of Mössbauer Spectroscopy in the Study of Ancient Pottery - Nature - 223 - 733 - 1969.
- 2 Kostikas A., Simopoulos A. e Gangas N. - Mössbauer Spectroscopy of Mycenaean - Minoan Pottery - International Conference on Mössbauer Spectroscopy - Bendor - França - 1974.
- 3 Gangas N.H., Simopoulos A. e col. - Journal de Physique, Colloque C6-536 C6-539 - 1974.
- 4 Janot C. e Delcroix R. - Caractérisation de Matériaux Archéologiques par Spectrométrie Mössbauer - C.N.E.A. - França - 1975.
- 5 Chevalier R., Coey J.M. e Bouchez D. - Communication - 8th International Conference of Mössbauer Spectroscopy - Corfú - 1976.
- 6 Gangas N.H., Sigalas I., Moukarika A. - Is the History of an Ancient Pottery Ware Correlated with its Mössbauer Spectrum? - Corfú - Grecia - 1976.
- 7 Courtois Lilianne - Thèse - Description Physico-Chimique de la Céramique Ancienne - La Céramique de Chypre au Bronze Récent - Université de Clermont-Ferrand - França - 1971.
- 8 Kingery W.D. - A note on the Differential Thermal Analysis of Archeological Ceramics - Archeometry - 19 - 1976.
- 9 Courtois Lilianne - Note - C.R.Acad.Sc.Paris - t.276 - 2931 - mai 1973.
- 10 Galvão E. - Exposições de Antropologia - Edição do Museu Emilio Goeldi - Belem do Pará - 1972.
- 11 Willey G.R. e Phillips P. - Method and Theory in American Archeology - Wiley & Sons - 1971.
- 12 Meggers B.J. e Evans C. - Archeological Investigations at the Mouth of the Amazon River - Bull.Bur.Am.EthnoI. nº 167 - U.S. Government Printing Office - Washington - 1957.
- 13 Hamel H. e Valladas H. - Datation du Four Grevin de Savignes par la Thermoluminescence - Thèse Mme H.Valladas - Fac.Scién.Humaines de Paris 1.
- 14 Mackenzie R.C. (Editor) - The Differential Thermal Investigation of Clays Mineralogical Society - London - 1957.
- 15 Grim R.E. e Bradley W. - Rehydration and Dehydration of the Clay Mineral - American Mineralogist - 33 - 50/59 - 1948.
- 16 Dézsi I. e col - Mössbauer Study de  $\beta$  and  $\delta$ -FeOOH - Phy. Stat. Sol. - 22 - 617 - 1967.
- 17 Courtois L., M.da C.M.Coutinho Beltrão, Danon J., Reyss J.L., Valladas G., Si

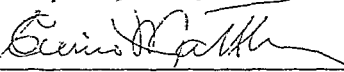
- // mões M.F. e Valladas H. - Thermoluminescent Dating of Archeological Pottery from the Marajó Island - Conferencia Internacional de Dosimetria por TL - São Paulo - Brasil - Fevereiro 1977.
- 18 Grim Ralph E. - Clay Mineralogy - Mac-Graw Hill - 1968.
- 19 Loughan F.C. - Chemical Weathering of the Silicate Minerals -Am. Elsevier Publish. - 1969.
- 20 Nagelschmidt G. - Tech.Commun.Bur.Soil Sci. - Mineralogy of soil Colloids - Arpenden - Nº 42.-
- 21 Jackson e col. - Weathering Sequence of Layer Silicates - Proc.Soil Sci. Soc. Amer. - 16 - 3-6.
- 22 Langmuir I. - The Constitution and Fundamental Properties of Solids and Liquids - J.American Chem. Soc. - 39 - 1848-1906 - 1917.
- 23 Terzaghi K. - The Physical Properties of Clays - M.I.T. - Tech. Eng.News-9 - 10-36 - 1928.
- 24 Hardy W.B. - Friction, Surface Energy and Lubrication - Colloid Chemistry J.Alexander (Editor) - Vol. 1 - pp. 301-330 - 1926.
- 25 Bayer L.e col. - Sorption of Liquids by Soil Colloids - II - Surface Behavior. in the Hydration of Clays - Soil Sci. - 40 - 403-418 - 1936.
- 26 Winterkorn H.W. - The Condition of Water in Porous Systems - Soil Sci. - 55 - 109 -115 - 1943.
- 27 Low P.F. - Physical Chemistry of Clay-Water Interaction - Advan.Agron. - 13 - 269-327 - 1961.
- 28 Morgan J.e Warren B.E. - X-Ray Analysis of the Structure of Water - J:Chemical Phys. - 6 - 666-673 - 1938.
- 29 Hendricks S.B. e M.E.Jefferson - Structure of Kaolin and Talc-Pyrophyllite Hydrates and Their Bearing on Water Sorption of Clays - American Mineralogist - 23 - 863-875 - 1938.
- 30 Macey H.H. - Clay-Water Relationships and the Internal Mechanism of Drying Trans.Brit.Ceram.Soc. - 41 - 73-121 - 1942.
- 31 Forslind E. - The Crystal Structure and Water Adsorption of the Clay Minerals - Trans.1st.Intern. Ceram.Congr.- 98-110 - 1948.
- 32 Lennard-Jones J. e Pople J.A. - Molecular Association in Liquids - I - Molecular Association Due to Lone-Pair Electrons - Proc.Roy.Soc.(London) -A - 205 - 155-162 - 1951.
- 33 Frank F.C. - Covalency in the Hydrogen Bond and the Properties of Water and Ice - Proc.Roy.Soc.(London) - A - 247 - 481-482 - 1958.
- 34 Adda Y. e Philibert J. - La Diffusion dans les Solides - Presses Universi

- //     taires de France - Capítulos I e III - 1966.-
- 35     Cabrera N. e R.V.Coleman - Theory Of Crystal Growth from the Vapor - I -  
The Art and Science of Growing Crystals - J.J.Gilman (Editor) - John Wi-  
ley & Sons - 1963.
- 36     Frank C.F. - Growth and Perfection of Crystals - John Wiley & Sons - 1958.
- 37     Cohen R.L. - Applications of Mössbauer Spectroscopy - Vol. 1 - 1976.
- 38     Kündig W. e Bümmel H. - Some Properties of Supported Small  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  Parti-  
cles Determined with the Mössbauer Effect - Physic.Review - 142 - 2 -  
327-333 - 1966.
- 39     Van Vlack L.H. - Elements Of Material Science - Addison Wesley Publish.  
pps. 160-162 - 1967.
- 40     Kornienko L.S. e Prokhorov A.M. - Electronic Paramagnetic Resonance of  
the  $\text{Fe}^{+3}$  Ion in Corundum - Soviet Physics Jetp - 13 - 1120-1125 - 1961.
- 41     Kask N.E. Kornienko L.S. e Smirnov A.I. - Paramagnetic Relaxation of the  
 $\text{Fe}^{+3}$  Ion in Corundum - Soviet Physics - Solid State - 5 (6) - 1212-15 -  
1961.
- 42     Wertheim G.K. e Remeika J.O. - Mössbauer Effect of Hyperfine Structure of  
Trivalent  $\text{Fe}^{57}$  in Corundum - Physics Letters - 10(1) - 14-15 - 1964.
- 43     Dekker A.J. e van der Woude F. - Zeeman Splitting in Mössbauer Spectra  
of Paramagnetic Materials - Physica - 33 - 195-201 - 1967.

Tese apresentada ao Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas  
do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tec-  
nológico, fazendo parte da Banca Examinadora os seguintes  
professores:

  
\_\_\_\_\_  
Jacques A. Danon - Presidente

  
\_\_\_\_\_  
Ramiro de Pôrto Alegre Muniz

  
\_\_\_\_\_  
Enrico Clemente Mattievich

  
\_\_\_\_\_  
Maria da Conceição M. C. Beltrão - Convidada especial

Rio de Janeiro, 10 de março de 1978