

5/99

Tese de Doutorado

**CARACTERIZAÇÃO POR ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER E
RESSONÂNCIA DE SPIN ELETRÔNICO DE UM VIDRO
NATURAL: A OBSIDIANA.
APLICAÇÃO AO ESTUDO DE PROVENIÊNCIA DE OBJETOS
ARQUEOLÓGICOS**

Susana Margarita Petrick Casagrande

Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas
Rio de Janeiro, fevereiro de 1999

CARACTERIZAÇÃO POR ESPECTROSCOPIA
MÖSSBAUER E RESSONÂNCIA DE SPIN



5/1999
P495
020931

À meus pais,
Luis e Angela

"Existe a felicidade, sim;
mas nós não a alcançamos
Porque está sempre apenas onde a pomos
E nunca a pomos onde nós estamos"

(Vicente de Carvalho, Poemas e Canções)

Agradecimentos

Nestas linhas desejo expressar meu agradecimento a todas às pessoas que de diversas maneiras contribuíram ao desenvolvimento deste trabalho de tese, e embora algumas delas não estejam agora presentes ou próximas é justo menciona-las para que através destas linhas possa sempre guardar sua lembrança.

Agradeço aos professores Rosa Bernstein Scorzelli e Alexandre Malta Rossi, pela sugestão do tema de tese e orientação do trabalho, compartilhando comigo sua experiência.

Ao Professor Gerárd Poupeau, por fornecer algumas das amostras que estudamos e sobre tudo pela inestimável ajuda no desenvolvimento do trabalho.

Ao professor Giulio Bigazzi, que com tanta amabilidade compartilhou conosco os objetos arqueológicos, as informações e sua valiosa experiência em estudos de proveniência. E a Madame Marie-Claire Cauvin que compartilhou conosco às amostras de obsidiana da Anatólia.

Ao Professor Alfredo Bellido, pela grande ajuda que me deu no tratamento e interpretação dos resultados estatísticos. Pelos seus ensinamentos e valiosas discussões.

Ao Centro Latino Americano de Física, a seus funcionários, Graça, Fátima, Ana Maria e Carlos, a seu diretor e muito especialmente aos ex-directores J.J. Giambiaggi (em memória) e Carlos Alberto Aragão que me deram a oportunidade de realizar este trabalho de pesquisa no CBPF.

Ao CBPF, a seus funcionários e seus pesquisadores. Ao diretor Amós Troper e aos professores Francisco Caruso e Omar Caride, que apoiaram minha estadia no Centro para a conclusão deste trabalho.

À memória do professor Jaques Danon, pesquisador, pioneiro na América latina nas aplicações da espectroscopia Mössbauer e RSE em estudos interdisciplinares, cujo empenho e esforço permitiram o desenvolvimento desta pesquisa num centro como o CBPF.

A muitas outras instituições e pessoas que desde o início e durante o desenvolvimento deste trabalho me brindaram seu apoio profissional, técnico e pessoal, ensinando-me e ajudando-me.

Não posso deixar de agradecer explicitamente aos meus pais, irmãos e em geral à minha querida família que desde longe me deu o apoio, o carinho e a força que precisei.

À professora Rosa Scorzelli, que me brindou nestes anos seu apoio e força nos momentos que mais precisei, e pelo seu interesse no meu desenvolvimento profissional e pessoal.

A pessoas como Sonia Cunha, Cláudia da Silva e Célia Monteiro, que me deram acolhida em seus lares, e com seu carinho fizeram de minha estadia no Rio de Janeiro uma experiência da qual guardarei sempre boas lembranças.

E minha mais profunda gratidão a meus amigos e companheiros dos laboratórios de RPE e Mössbauer, alguns deles já longe daqui, mas presentes nas lembranças dos bons momentos compartilhados e das coisas que com eles aprendi.

RESUMO

O objetivo deste trabalho é estudar a potencialidade da espectroscopia Mössbauer (MS) e da ressonância de spin eletrônico (ESR) na caracterização de um vidro natural, de origem vulcânica, a obsidiana, para estudos de proveniência.

Várias técnicas, baseadas na composição química e idade de formação, têm sido usadas há vários anos na caracterização de fontes de obsidiana para identificação da proveniência de artefatos pré-históricos. As propriedades estruturais, analisadas através da espectroscopia Mössbauer e da ressonância de spin eletrônico podem ser utilizadas como técnicas alternativas, tendo em vista que são resultantes de uma história térmica específica de um magma formador de obsidiana.

Neste trabalho analisamos dois conjuntos diferentes de amostras: um, constituído por obsidianas de quatro ilhas da região oeste do mar Mediterrâneo, i.e. Lipari, Pantelleria, Palmarola e Sardenha, previamente caracterizadas por métodos de análise convencionais, usualmente aplicados a estudos de proveniência, e também artefatos de sítios arqueológicos de origem tanto conhecida como desconhecida; outro constituído por obsidianas das províncias vulcânicas da Capadócia e Anatólia sudeste, cuja complexidade e variedade de fontes, permite analisar semelhanças e diferenças intra e/ou extra fonte.

O estudo dos parâmetros Mössbauer usando métodos de análise estatística avançada permitiu a identificação de grupos de amostras da mesma proveniência. Os resultados de ESR forneceram informações adicionais sobre a vizinhança dos íons de Fe^{3+} e Mn^{2+} paramagnéticos e da presença de partículas ferromagnéticas. Ambas as espectroscopias mostraram que a utilização da impressão digital estrutural pode ser considerada viável em estudos de proveniência, apresentando a vantagem de uma fácil preparação de amostra e uma relativamente rápida aquisição de dados.

Através dos resultados obtidos com ambas as técnicas foi possível propor uma metodologia para classificar e identificar amostras de obsidiana de diferentes proveniências.

ABSTRACT

In this work we study the potentialities of Mössbauer spectroscopy (MS) and electron spin resonance (ESR) in the characterization of obsidian, a natural glass, for provenience studies.

For a long time, several techniques, mainly based on the chemical composition and formation age of the glass, have been used to characterize obsidian sources for provenience identification of prehistoric artefacts. Structural properties, resulting from specific thermal history of the obsidian's parent magma, can be qualified by MS and ESR and might also be used as alternative approaches.

In this study we analyzed two different sets of samples: one constituted of obsidians from four western Mediterranean islands, i.e. Lipari, Pantelleria, Palmarola and Sardinia, previously characterized by conventional methods like fission tracks and chemical analysis. In this set we also studied some artefacts recovered from archaeological sites. The other set of samples, constituted of obsidians from the volcanic provinces in Anatolia and Capadocia, gave us the possibility to analyze the similarities within and between sources.

The analysis of the Mössbauer parameters using advanced statistical analysis, allowed the identification of groups of samples of the same provenience. The ESR spectra provided additional information about the local environment of paramagnetic ions, like Fe^{3+} and Mn^{2+} , and the presence of ferromagnetic particles.

Though the results obtained we were able to propose a methodology to classify and identify obsidian samples, showing that structural fingerprints may be considered for obsidian provenience studies, in the case of the spectroscopic techniques used with the additional advantages of easy sample preparation and relatively fast data acquisition.

ÍNDICE

Dedicatória
Agradecimentos
Resumo
Abstract
Sumário
Lista de Figuras
Lista de Tabelas

Introdução

Capítulo I	Obsidiana e Arqueologia	1
I.1	A obsidiana: um vidro vulcânico	2
I.1.1	Aspectos geológicos da formação de obsidiana	2
I.1.2	Aspecto químico da formação de obsidiana	5
I.1.3	Classificação química das obsidianas	6
I.2	Obsidiana e arqueometria	8
I.3	Métodos de caracterização de obsidiana	9
I.3.1	Métodos de análise química	9
I.3.1.1	Análise por ativação neutrônica (NAA)	10
I.3.1.2	Fluorescência de raios-X (XRF)	11
I.3.1.3	Espectroscopia de emissão atômica (ICP-AES) e espectrometria de massa induzida por plasma acoplado (ICP-MS)	11
I.3.1.4	Emissão de raios X induzida por prótons (PIXE)	12
I.3.1.5	Representação e interpretação dos resultados da análise química nos estudos de proveniência de obsidiana	12
I.3.2	Datação por traços de fissão (TF)	14
I.3.3	Outras técnicas de caracterização de obsidiana	15
	Bibliografia	17
Capítulo II:	Caracterização de obsidiana por métodos espectroscópicos: espectroscopia Mössbauer e ressonância de spin eletrônico.	19
II.1	Caracterização por espectroscopia Mössbauer de ^{57}Fe	20
II.1.1	Espectroscopia Mössbauer de vidros	20
II.1.2	Antecedentes do uso da espectroscopia Mössbauer no estudo de obsidianas	23
II.2	Caracterização por ressonância de spin eletrônico (ESR)	26
II.2.1	Ressonância de spin eletrônico (ESR) em vidros naturais e sintéticos	27
II.2.2	Ressonância ferromagnética (FMR) em vidros naturais e sintéticos	29
II.3	Métodos estatísticos avançados para tratamento de dados	33
II.3.1	Análise de conglomerados	33
II.3.2	Análise de discriminantes	36
II.3.3	Bibliografia	38

Capítulo III	Descrição das fontes de obsidiana	40
III.A	O vulcanismo formador de obsidiana nas ilhas do Mediterrâneo leste	41
	<i>Lipari</i>	43
	<i>Pantelleria</i>	44
	<i>Sardenha</i>	45
	<i>Palmarola</i>	47
III.B	O vulcanismo formador de obsidiana na região da Anatólia	49
III.B.1	Anatólia leste ou ocidental	51
III.B.2	Anatólia central ou Capadócia	51
	<i>A região de Acigöl</i>	52
	<i>O Göllü Dag</i>	53
	<i>Nenezi Dag</i>	56
III.B.3	A Anatólia sudeste	56
	Bibliografia	59
Capítulo IV	Caracterização de obsidianas das ilhas Mediterrâneas por espectroscopia Mössbauer e ESR: Resultados e Discussão	61
IV.A	Caracterização de amostras geológicas por espectroscopia Mössbauer	63
IV.A.1	Estudo de amostras geológicas	63
	<i>Lipari</i>	63
	<i>Pantelleria</i>	69
	<i>Sardenha</i>	72
	<i>Palmarola</i>	79
IV.A.1.1	Correlação entre os parâmetros hiperfinos	82
IV.A.1.2	Tratamento dos parâmetros Mössbauer através da análise estatística de conglomerados	86
IV.A.2	Estudo de objetos arqueológicos de obsidiana	88
IV.A.2.1	Caracterização por espectroscopia Mössbauer	88
IV.A.2.2	Tratamento dos parâmetros Mössbauer através da análise estatística de conglomerados	104
IV.A.2.3	Análise do agrupamento usando funções discriminantes	107
IV.A.2.4	Caracterização por espectroscopia Mössbauer de objetos arqueológicos de proveniência desconhecida	110
IV.A.2.5	Classificação dos objetos arqueológicos de proveniência desconhecida através da análise estatística de conglomerados	117
IV.B	Caracterização de amostras geológicas e arqueológicas por ESR: estudo comparativo	122
IV.B.1	Análise do espectro de FMR	124
	<i>Lipari</i>	124
	<i>Pantelleria</i>	129
	<i>Sardenha</i>	132
	<i>Palmarola</i>	136

IV.B.2	Dependência do sinal de FMR com a temperatura	141
IV.B.3	Análise do espectro de EPR	149
	Bibliografia	154
Capítulo V	Caracterização de obsidiana da Anatólia por espectroscopia Mössbauer e ESR: Resultados e Discussão	155
V.A.1	Resultados da caracterização usando espectroscopia Mössbauer	157
	<i>Capadócia</i>	158
	<i>Anatólia sudeste (Bingöl)</i>	161
V. A.2	Correlações entre parâmetros hiperfinos	165
V.B	Resultados da caracterização usando ESR	168
	<i>Capadócia</i>	169
	<i>Anatólia sudeste (Bingöl)</i>	175
V.B.1	Estudo da dependência do sinal de FMR com a temperatura	178
V.B.2	Análise do espectro de EPR	181
	Bibliografia	186
Capítulo VI	Conclusões Gerais	187
Apêndice A	Princípios de espectroscopia Mössbauer	A-1
Apêndice B	Princípios de ressonância de spin eletrônico	B-1
Apêndice C	Tabelas de resultados de análise química das amostras	C-1
Apêndice D	Resultados dos tratamentos estatísticos	D-1

INTRODUÇÃO

Este trabalho se insere num programa de pesquisa interdisciplinar, que envolve o Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas e o Grupo de Geofísica Nuclear da Universidade Joseph Fourier de Grenoble, visando a utilização de métodos espectroscópicos na caracterização de objetos pré-históricos manufaturados em obsidiana (artefatos), buscando reconstruir as redes e os mecanismos de circulação deste material nos diferentes continentes.

A obsidiana, um vidro vulcânico, teve um papel importantíssimo nas atividades do homem pré-histórico, sendo junto ao sílex o material lítico mais usado na fabricação de ferramentas e ornamentos durante o Neolítico. O uso da obsidiana foi muito difundido em quase todos os continentes, pois embora as fontes naturais, afloramentos e jazidas, estejam geograficamente restritas às regiões de vulcanismo ácido na Europa, América do Norte, Central e Sul, na África e na Austrália, é comum encontrar objetos de obsidiana em sítios arqueológicos localizados a grandes distâncias da fonte original.

Uma das questões que se apresenta aos arqueólogos é o conhecimento da proveniência desses objetos, isto é, a identificação do lugar de onde foi extraído o material para a fabricação dos objetos. Alguns dos métodos de identificação mais aplicados se baseiam na composição química desses vidros, que são em princípio características do evento vulcânico que deu lugar à formação da obsidiana. Porém, estas questões de proveniência não podem ser resolvidas apenas por arqueólogos, pois elas implicam o conhecimento do próprio material, de sua formação, sua natureza físico-química, enfim, todas as informações que permitam discriminar as fontes de origem.

Este estudo consiste no desenvolvimento de uma metodologia para a aplicação da espectroscopia Mössbauer e da ressonância de spin eletrônico a estudos de proveniência. Para isto foram estudadas setenta e três amostras de obsidiana provenientes de sítios arqueológicos e fontes geológicas de quatro ilhas Mediterrâneas e de depósitos localizados nas regiões central e sudeste da Anatólia, na Turquia.

Os resultados obtidos no caso da espectroscopia Mössbauer, foram interpretados através do tratamento estatístico dos parâmetros obtidos dos espectros Mössbauer. No caso da ESR, o estudo foi conduzido como um estudo comparativo de observações qualitativas nos espectros.

Esta dissertação está sub-dividida em seis capítulos. O primeiro descreve o objeto deste estudo: a obsidiana. Neste capítulo também mencionamos os métodos mais usados para caracterizá-la visando a determinação de sua proveniência.

No segundo capítulo introduzimos os fundamentos da caracterização de obsidiana por métodos espectroscópicos como espectroscopia Mössbauer e ressonância de spin eletrônico.

O capítulo III está dedicado à descrição do vulcanismo que produziu os depósitos de obsidiana nas regiões de interesse para nosso estudo: As ilhas de Lipari, Palmarola, Pantelleria e Sardenha no mar Mediterrâneo, e o planalto da Anatólia na Turquia.

No capítulo IV apresentamos os resultados da caracterização por EM e ESR das amostras de obsidiana das ilhas Mediterrâneas. O capítulo foi separado em duas partes, na primeira discutimos os resultados obtidos por EM e propomos uma metodologia de tratamento dos parâmetros obtidos dos espectros Mössbauer, que nos permita classificar da melhor maneira as amostras de obsidiana. Na segunda parte deste capítulo mostramos os resultados

obtidos da ESR fazendo um estudo comparativo dos espectros obtidos em frequências de 9,5 GHz e 34 GHz, e a diversas temperaturas.

O capítulo V mostra os resultados obtidos da caracterização de um conjunto de amostras coletadas numa mesma fonte, uma ravina no complexo vulcânico do Göllu Dag. O estudo destas amostras é feito para verificar a homogeneidade desta fonte e compará-la com amostras de jazidas próximas localizadas no mesmo complexo e em regiões vizinhas. Este capítulo também foi dividido em duas partes que separam os resultados obtidos com ambas as técnicas.

Finalmente no capítulo VI apresentamos as conclusões gerais e propostas para trabalhos futuros, dirigidos a refinar os resultados obtidos com as amostras estudadas neste trabalho e aperfeiçoar a metodologia proposta para a melhor e mais eficiente aplicação da espectroscopia Mössbauer e RSE à estudos de proveniência de obsidiana.

Lista de Figuras

Figura I.1	Blocos de obsidiana preta com esferulitas brancas e cinza de cristais de feldspatos e sílica.	2
Figura I.2	Corte de um derrame de lava mostrando os lugares onde é possível a formação de obsidiana.	4
Figura I.3	Diagrama triangular mostrando a classificação química das obsidianas.	7
Figura I.4	Classificação e grupamento de fontes geológicas da Anatólia e Armenia plotando álcalis versus sílica, realizado por J. Keller e C. Seifried.	13
Figura I.5	Aracnideograma normalizado usado por P. Martinetto para comparar amostra geológica de obsidiana de Kayirli (Ka Te a) e um objeto arqueológico (Tipo C).	13
Figura I.6	Gráfico de discriminantes obtido por R. Tykot de dados de ICP-MS, para amostras de obsidiana da Sardenha; os símbolos diferentes representam cinco tipos diferentes de obsidiana.	14
Figura II.1	Correlação entre deslocamento isomérico (IS) e desdobramento quadrupolar (QS) para Fe^{2+} e Fe^{3+} em várias coordenações encontradas em silicatos. (IS em relação ao ferro metálico).	22
Figura II.2	Espectro de EPR de vidro vulcânico fundido e resfriado, mostrando as linhas correspondentes ao Fe^{3+} estrutural.	28
Figura II.3	Variação do campo ressonante em função do ângulo θ entre o campo aplicado e o campo de anisotropia. À direita vemos o espectro de FMR resultante da convolução dos espectros com valores de H_{res} compreendidos entre H_{max} e H_{min} .	30
Figura II.4	Espectros típicos de obsidiana preta e vermelha.	31
Figura II.5	Intensidade da FMR vs temperatura, observada por D. Griscom em amostras de solo da lua e interpretada como misturas de Fe metálico e magnetita.	32
Figura II.6	Gráfico no plano dos objetos (pontos) usados no exemplo.	34
Figura II.7	Dendograma obtido da classificação dos objetos do exemplo, usando método da mediatriz com distâncias euclidianas.	36
Figura III.A.1	Mapa da região leste do mar Mediterrâneo mostrando a localização das ilhas com fontes de obsidiana.	42
Figura III.A.2	Detalhe das localidades próximas aos depósitos de obsidiana do complexo vulcânico do Monte Arci (Sardenha), mostrando os diferentes tipos de obsidiana identificados.	46
Figura III.B.1	Localização das principais fontes de obsidiana da Anatólia e suas respectivas idades.	50
Figura III.B.2	Mapa da região de Göllu Dag indicando com áreas pretas (1) os depósitos das obsidianas.	54
Figura IV.A.1	Espectros Mössbauer das amostras da ilha de Lipari, medidos à TA.	65

Figura IV.A.2	Espectros Mössbauer das amostras da ilha de Lipari medidos à 4,2 K.	67
Figura IV.A.3	Espectros Mössbauer das amostras da ilha de Pantelleria, medidos a TA. No destaque, espectro de Fossa della Pernice obtido a 4,2K	70
Figura IV.A.4.	Espectros Mössbauer das amostras tipo A do complexo vulcânico do Monte Arci na ilha da Sardenha, medidos à TA	73
Figura IV.A.5	Espectros Mössbauer das amostras tipo B do complexo vulcânico do Monte Arci na ilha de Sardenha, medidos à TA.	74
Figura IV.A.6	Espectros Mössbauer das amostras do complexo vulcânico do Monte Arci na ilha da Sardenha, medidos à 4,2 K.	77
Figura IV.A.7	Espectros Mössbauer da amostra do Monte Tramontana, na ilha de Palmarola, medido a TA. No destaque o espectro a 4,2K	80
Figura IV.A.8	Correlação entre o deslocamento isomérico(IS) e o desdobramento quadrupolar(QS) correspondentes ao Fe^{3+} nas amostras geológicas das ilhas mediterrâneas.	82
Figura IV.A.9	Correlação entre o deslocamento isomérico(IS) e o desdobramento quadrupolar (QS) correspondentes ao Fe^{2+} (espécie A) das amostras geológicas das ilhas mediterrâneas.	83
Figura IV.A.10	Correlação entre o deslocamento isomérico(IS) e o desdobramento quadrupolar(QS) correspondentes ao Fe^{2+} (espécie B) das amostras geológicas das ilhas mediterrâneas	84
Figura IV.A.11	Dendograma obtido pelo método de Ward usando o IS e QS do Fe^{2+} (A e B) e do Fe^{3+} , a relação Fe^{3+}/Fe^{2+} e a contribuição da fração magnética das amostras geológicas das obsidianas indicadas do lado esquerdo do diagrama de blocos.	87
Figura IV.A.12	Espectros Mössbauer medidos à TA de objetos arqueológicos de obsidiana atribuídos a Pantelleria por traços de fissão.	90
Figura IV.A.13	Espectros Mössbauer medidos à TA de objetos arqueológicos de obsidiana atribuídos a Sardenha por traços de fissão.	91
Figura IV.A.14	Espectros Mössbauer medidos a TA de objetos arqueológicos de obsidiana atribuídos a Sardenha por traços de fissão.	92
Figura IV.A.15.	Espectros Mössbauer medidos a TA de objetos arqueológicos de obsidiana atribuídos a Palmarola por traços de fissão.	93
Figura IV.A.16	Espectros Mössbauer medidos a TA de objetos arqueológicos de obsidiana atribuídos a Palmarola e Lipari por traços de fissão.	94
Figura IV.A.17	Espectros Mössbauer medidos a TA de objetos arqueológicos de obsidiana atribuídos a Lipari por traços de fissão.	95
Figura IV.A.18	Espectros Mössbauer medidos a TA de objetos arqueológicos de obsidiana atribuídos a Lipari por traços de fissão.	96
Figura IV.A.19	Espectros Mössbauer medidos a TA de objetos arqueológicos de obsidiana atribuídos a Lipari por traços de fissão.	97
Figura IV.A.20	Correlação entre deslocamento isomérico(IS) e desdobramento quadrupolar (QS) correspondentes ao Fe^{3+} dos objetos arqueológicos (símbolos abertos) e algumas amostras geológicas(símbolos cheios).	101
Figura IV.A.21	Correlação entre deslocamento isomérico(IS) e desdobramento quadrupolar(QS) correspondentes ao Fe^{2+} (A) dos objetos arqueológicos(símbolos abertos) e algumas amostras geológicas	102

	(símbolos cheios).	
Figura IV.A.22	Correlação entre deslocamento isomérico(IS) e desdobramento quadrupolar(QS) correspondentes ao Fe^{2+} (B) dos objetos arqueológicos (símbolos abertos) e algumas amostras geológicas (símbolos cheios).	103
Figura IV.A.23	Dendograma de classificação obtido aplicando o método de Ward com distâncias euclidianas ao conjunto de amostras geológicas e arqueológicas de obsidiana de proveniência conhecida. As amostras indicadas com um asterisco foram atribuídas a Lipari pela técnica de traços de fissão.	106
Figura IV.A.24	Gráfico das funções discriminantes calculadas usando o deslocamento isomérico e o desdobramento quadrupolar das espécies de Fe^{2+} e Fe^{3+} , a área relativa à fração magnética e a relação Fe^{3+}/Fe^{2+} com as amostras atribuídas segundo a análise de conglomerado da seção IV.A.2.2.	109
Figura IV.A.25	Espectros Mössbauer a TA dos objetos arqueológicos de obsidiana de proveniência desconhecida, coletados na ilha de Filicudi.	111
Figura IV.A.26	Espectros Mössbauer a TA dos objetos arqueológicos de obsidiana de proveniência desconhecida, coletados na ilha de Filicudi e em Lipari, perto de Gabello.	112
Figura IV.A.27	Correlação entre deslocamento isomérico (IS) e desdobramento quadrupolar(QS) correspondentes ao Fe^{3+} nas amostras de obsidiana de proveniência desconhecida.	114
Figura IV.A.28	Correlação entre deslocamento isomérico(IS) e desdobramento quadrupolar(QS) correspondentes ao Fe^{2+} (A) nas amostras de obsidiana de proveniência conhecida (símbolos abertos) e nos objetos de obsidiana de proveniência desconhecida.	115
Figura IV.A.29	Correlação entre deslocamento isomérico(IS) e desdobramento quadrupolar(QS) correspondentes ao Fe^{2+} (B) nas amostras de obsidiana de proveniência conhecida (símbolos abertos) e nos objetos de obsidiana de proveniência desconhecida.	116
Figura IV.A.30	Dendograma de classificação das amostras de obsidiana de origem conhecida e desconhecida, obtido usando oito parâmetros: IS e QS de Fe^{2+} (espécies A e B) e de Fe^{3+} , relação Fe^{3+}/Fe^{2+} e contribuição relativa de fases magnéticas.	118
Figura IV.A.31	Gráfico das funções discriminantes calculadas usando as amostras de obsidiana de proveniência conhecida, e onde acrescentamos as amostras de proveniência desconhecida.	120
Figura IV.B.1	Espectros de ESR obtidos das amostras geológicas de obsidiana de Pantelleria (a) e (e), Lipari (b) e (f), Sardenha (c) e (g) e Palmarola (d) e (h).	123
Figura IV.B.2	Espectros de ESR obtidos à TA em frequência de 9,5 e 34 GHz das amostras geológicas de obsidiana de Lipari.	125
Figura IV.B.3	Espectros de ESR obtidos à TA em frequência de 9,5 e 34 GHz de objetos de obsidiana atribuídos a Lipari.	126
Figura IV.B.4	Espectros de ESR obtidos à TA em frequência de 9,5 e 34 GHz de objetos de obsidiana atribuídos a Lipari.	127
Figura IV.B.5	Espectros de ESR obtidos à TA em frequência de 9,5 e 34 GHz de	128

	objetos de obsidiana atribuídos a Lipari.	
Figura IV.B.6	Espectros de ESR obtidos à TA em frequência de 9,5 e 34 GHz das amostras geológicas de obsidiana de Pantelleria.	130
Figura IV.B.7	Espectros de ESR obtidos à TA em frequência de 9,5 e 34 GHz de objetos de obsidiana atribuídos a Pantelleria.	131
Figura IV.B.8	Espectros de ESR obtidos à TA em frequência de 9,5 e 34 GHz de amostras geológicas de obsidiana da Sardenha.	133
Figura IV.B.9	Espectros de ESR obtidos à TA em frequência de 9,5 e 34 GHz de objetos de obsidiana atribuídos a Sardenha.	134
Figura IV.B.10	Espectros de ESR obtidos à TA em frequência de 9,5 e 34 GHz de objetos de obsidiana atribuídos a Sardenha	135
Figura IV.B.11	Espectros de ESR obtidos à TA em frequência de 9,5 e 34 GHz de objetos arqueológicos atribuídos a Palmarola	137
Figura IV.B.12	Espectros de ESR obtidos à TA em frequência de 9,5 e 34 GHz de objetos arqueológicos atribuídos a Palmarola, exceto a amostra Lipari Scavo S-1 atribuída a Lipari	138
Figura IV.A.13	Espectros de ESR obtidos à TA em frequência de 9,5 e 34 GHz da amostra geológicas de obsidiana do Monte Tramontana em Palmarola.	139
Figura IV.B.14	Comportamento da intensidade do sinal de FMR (integral) em função da temperatura de medida, observados por D. grisco para precipitados de ferro metálico e magnetita em vidros sintéticos,	141
Figura IV.B.15	Intensidade do espectro de ressonância ferromagnética em função da temperatura de medida, das amostras geológicas de obsidiana de Lipari (Gabelotto Basso, Forgia Vecchia), Sardenha (Monte Arci 6/81, Arci A3 e Arci A36) e Palmarola (Monte Tramontana). A intensidade do espectro de ESR da amostra Lipari 81/4 vs T, que apresenta o comportamento típico das espécies paramagnéticas.	143
Figura IV.B.16	Intensidade do espectro de ressonância ferromagnética em função da temperatura de medida, em amostras de obsidiana atribuídas a Lipari (Catignano, I. del Giglio 2), Sardenha (Malandrone, Grotta dell'Onda e S. Caterina Pitinuri 4) e Palmarola (Carifé E3, La Marmotta '89 e Carifé SP B). A linha que une os pontos é somente um guia visual.	144
Figura IV.B.17	Gráficos de largura de linha em função da temperatura de medida obtidas para amostras geológicas e arqueológicas das ilhas Mediterrâneas	146
Figura IV.B.18	Gráficos de largura de linha em função da temperatura de medida obtidas para amostras geológicas e arqueológicas das ilhas mediterrâneas.	147
Figura IV.B.19	Gráficos de campo ressonante em função da temperatura de medida obtidos para amostras geológicas e arqueológicas das ilhas mediterrâneas.	148
Figura IV.B.20	Gráficos de campo ressonante em função da temperatura de medida obtidos para amostras geológicas e arqueológicas das ilhas mediterrâneas	148
Figura IV.B.21	Detalhe das ressonâncias na região de $g=2,0$ obtidas a 5K em	150

	freqüências de microondas de 9,5 e 34 GHz em amostras de Pantelleria (a,d), Lipari (b,e) e Sardenha (c,f).	
Figura IV.B.22	Espectros de ESR de amostras de obsidiana de Lipari, medidos a 5 K em freqüência de 9,5 GHz.	151
Figura IV.B.23	Espectros de ESR de amostras de obsidiana de Palmarola, medidos a 5 K em freqüência de 9,5 GHz.	151
Figura IV.B.24	Espectros de ESR de amostras de obsidiana da Sardenha, medidos a 5 K em freqüência de 9,5 GHz.	152
Figura IV.B.25	Detalhe das ressonâncias na região de $g=4,3$ obtidas a 5K em freqüências de microondas de 9,5 e 34 GHz em amostras de Pantelleria (a,e), Lipari (b,f), Sardenha (c) e Palmarola (d).	153
Figura V.A.1	Espectros Mössbauer medidos à TA, das amostras de Kömürçü, complexo vulcânico do Gollu Dag.	158
Figura V.A.2	Espectros Mössbauer obtidos à TA das amostras de obsidiana da Capadócia, Bozköy Coupe, Kabak Tepe , Kayirli Este e Nenezi Dag	160
Figura V.A.3	Espectros Mössbauer obtidos à TA das amostras de Bingöl, Ala Tepe, Çatak e Orta Duz. No destaque aparecem os respectivos espectros medidos a 4,2 K	163
Figura V.A.4	Gráfico do deslocamento isomérico versus desdobramento quadrupolar do Fe^{3+} das amostras de obsidiana da Anatólia	165
Figura V.A.5	Gráfico do deslocamento isomérico versus desdobramento quadrupolar do Fe^{2+} (A) das amostras de obsidiana da Anatólia	166
Figura V.A.6	Gráfico do deslocamento isomérico versus desdobramento quadrupolar do Fe^{2+} (B) das amostras de obsidiana da Anatólia	167
Figura V.B.1	Espectros de ESR obtidos à TA em freqüência de 9,5 GHz, das amostras de obsidiana de Kömürçü	170
Figura V.B.2	Espectros de ESR obtidos à TA em freqüência de 9,5 GHz, das amostras de obsidiana da Capadócia.	171
Figura V.B.3	Espectros de ESR obtidos à TA em freqüência de 34 GHz, das amostras de obsidiana de Kömürçü.	172
Figura V.B.4	Espectros de ERS medidos à TA em freqüência de 34 GHz, das amostras de obsidiana do complexo vulcânico Gollu Dag.	173
Figura V.B.5	Espectros de Mn^{2+} medidos à TA em freqüência de 34 GHz da amostra Kömürçü 5 mostrando a superposição de linhas de ~4 mT e 0,5 mT de largura, e Kömürçü 4 mostrando somente as linhas de 4 mT. Na parte inferior observa-se o resultado da subtração dos espectros.	174
Figura V.B.6	Espectros de ESR obtidos à TA em freqüência de 9,5 GHz, das amostras de Bingol	175
Figura V.B.7	Espectros de ESR normalizados, obtidos à TA em freqüência de 34 GHz, das amostras calco alcalinas de Çatak e Ala Tepe	176
Figura V.B.8	Seqüência de espectros de ESR da amostra Bozkoy Gite (Göllü Dag), obtidos em banda-X a temperaturas entre 5K e TA	178
Figura V.B.9	Gráficos de intensidade do sinal de FMR em função da temperatura, obtidos das amostras de obsidiana da Capadócia medidas em freqüência de 9,5 GHz.	179
Figura V.B.10	Gráficos de intensidade do sinal de FMR em função da	180

	temperatura, obtidos das amostras de obsidiana de Bingol medidas em frequência de 9,5 GHz	
Figura V.B.11	Espectros de ESR da amostra Orta Duz medidos em banda-X a temperaturas entre 5 e 300 K.	180
Figura V.B.12	Espectros de ESR medidos a 5 K, das amostras de Kömürçü (Gollu Dag), mostrando as ressonâncias correspondentes às espécies paramagnéticas de Fe^{3+} e Mn^{2+} .	181
Figura V.B.13	Espectros de ESR medidos a 5 K, das amostras de obsidiana da Capadocia	182
Figura V.B.14	Espectros de ESR das amostras de Bingol (Çatak, Ala Tepe e Orta Duz) medidos a 5 K, em frequência de 9,5 GHz.	183

Lista de Tabelas

Tabela I.1	Quadro de resumo das técnicas utilizadas na caracterização de obsidiana para estudos de proveniência.	16
Tabela II.1	Dados do exemplo.	34
Tabela II.2	Matriz de distâncias euclidianas.	34
Tabela IV.A.1	Parâmetros hiperfinos de ajuste das amostras de Lipari medidos à TA.	66
Tabela IV.A.2	Parâmetros hiperfinos de ajuste das amostras de Lipari a 4,2 K.	68
Tabela IV.A.3	Parâmetros hiperfinos de ajuste das amostras de Pantelleria à TA.	71
Tabela IV.A.4	Parâmetros hiperfinos de ajuste das amostras de Sardenha(Monte Arci tipo A) à TA.	75
Tabela IV.A.5	Parâmetros hiperfinos de ajuste das amostras de Sardenha(Monte Arci tipo B) à TA.	76
Tabela IV.A.6	Parâmetros hiperfinos de ajuste das amostras de Monte Arci medidas à 4,2K	78
Tabela IV.A.7	Parâmetros hiperfinos de ajuste das amostras de Monte Tramontana à TA.	81
Tabela IV.A.8	Objetos arqueológicos que foram caracterizados por espectroscopia Mössbauer.	89
Tabela IV.A.9.	Parâmetros hiperfinos de ajuste dos artefatos de obsidiana à TA.	98-99
Tabela IV.A.10	Resultado obtido da análise discriminante com quarenta amostras divididas em quatro grupos correspondentes às ilhas Mediterrâneas.	108
Tabela IV.A.11	Lista de objetos arqueológicos de obsidiana de proveniência desconhecida que foram caracterizados por espectroscopia Mössbauer.	110
Tabela IV.A.12	Parâmetros hiperfinos de ajuste dos objetos de obsidiana de Filicudi e Gabelotto à TA.	113
Tabela IV.A.13	Probabilidade de pertencer a algum dos quatro grupos representativos das ilhas mediterrâneas, calculada para as amostras de origem desconhecida a partir das funções discriminantes obtidas com as amostras de proveniência conhecida.	120
Tabela IV.B.1	Valores de H_{res} e largura (Γ) das linhas de FMR medidas nos espectros de ESR obtidos à TA em frequências de 9,5 GHz (banda-X) e 34 GHz (banda-Q) das amostras de obsidiana geológica e objetos arqueológicos das ilhas Mediterrâneas.	140
Tabela V. 1	Resumo da problemática de estudo das obsidianas da Anatólia	156
Tabela V.A.1	Listagem das amostras de obsidiana da Anatólia estudadas por espectroscopia Mössbauer e ESR.	157

Tabela V.A.2	Parâmetros hiperfinos de ajuste das obsidianas da Capadócia medidas à TA.	161
Tabela V.A.3	Parâmetros hiperfinos de ajuste de amostras do sudeste da Anatólia, medidas à TA	164
Tabela V.B.1	Valores de campo ressonante (H_{res}) e largura de linha (Γ) medidos nos espectros de absorção de FMR das amostras da Anatólia, em frequência de 9,5 GHz (banda-X) e 34 GHz (banda-Q).	177
Tabela C.1	Resultados das análises químicas das amostras geológicas das ilhas mediterrâneas. Dados fornecidos pelo Prof. Gerard Poupeau do Instituto Dolomieu da Universidade Joseph Fourier – Grenoble	C-1
Tabela C.2	Comparação da composição química total das rochas e vidros de obsidiana de Bozköy Norte. Poidevin 1997	C-2
Tabela C.3	Resultados das análises químicas das amostras provenientes da Capadócia, prospecção de maio de 1994 – Fluorescência de R-X, após perda ao fogo Francaviglia V.	C-3
Tabela C.4	Resultados das análises químicas das amostras provenientes da Anatólia sudeste. L.Bellot-Gurlet	C-3

CAPÍTULO I

OBSIDIANA E ARQUEOLOGIA

A obsidiana é uma rocha vulcânica de composição riolítica (rica em SiO_2) e textura vítrea, produzida pelo resfriamento rápido de um líquido magmático. Do ponto de vista arqueológico é um material importante devido às suas propriedades físicas, químicas e petrológicas. Sendo distinguível de outros minerais e rochas, pode ser facilmente encontrada entre os restos deixados por grupos pré-históricos de varias regiões do mundo, tendo sido freqüentemente utilizada na fabricação de diversos objetos.

Suas fontes geológicas são em geral geograficamente restritas aos lugares de vulcanismo de lavas ricas em SiO_2 , e em alguns casos é possível diferenciar amostras de origens diferentes usando análise química ou a idade do material. A utilização de diferentes métodos de análise abriu a possibilidade de, baseados na identificação das fontes de proveniência das obsidianas e de seu intercâmbio, descobrir o movimento dos grupos pré-históricos e demonstrar seu intercâmbio cultural [1].

Neste capítulo, depois de introduzir as condições geológicas e químicas necessárias para a formação de vidros vulcânicos e os tipos químicos em que classificamos a obsidiana, mostramos como o estudo deste material, utilizado pelo homem pré-histórico, pode servir para a reconstrução das rotas de troca entre culturas antigas.

I.1. A OBSIDIANA: UM VIDRO VULCÂNICO

I.1.1 Aspectos geológicos da formação de obsidiana

A *obsidiana* é uma rocha que se formou quando um *magma* (mistura líquida de rocha fundida) atingiu a superfície terrestre e se resfriou tão rapidamente que os processos de formação e crescimento de cristais foram interrompidos, ficando a rocha composta totalmente ou em sua maior parte por vidro. O processo de resfriamento foi rápido o bastante para impedir a formação e crescimento de fases cristalinas, porém suficientemente lento para permitir a saída da maioria dos elementos voláteis (água e gases), produzindo um material vítreo de composição similar à *pedra-pomes*, mas muito mais compacto como mostra a Figura I.1 [1, 2].



Figura I.1.- Blocos de obsidiana preta com esferulitas brancas e cinza de cristais de feldspatos e sílica. (Foto de MINERALS, MAGMAS AND VOLCANIC ROCKS)

A obsidiana é um vidro duro com densidade entre 2,35 e 2,40 g/cm³. Da mesma forma que o vidro, tem uma estrutura atômica desordenada, não apresentando uma direção preferencial de fratura ou clivagem. É precisamente devido à isotropia, à ausência de

cristais (quando é inteiramente *afirítica*) e de bolhas de gás, que se deve o brilho vítreo característico e a propriedade de fratura concoidal, produzindo os cantos mais afiados entre os materiais líticos conhecidos [3].

As lavas formadoras de obsidiana são as que tem altos teores de óxido de silício e de alumínio (*ácidas* ou *intermediárias*). Essas lavas geralmente formam estruturas em forma de domo, pois sendo muito viscosas são incapazes de fluir como as lavas pobres em SiO₂ (*básicas* ou *basálticas*) [1, 3].

Na Figura 1.2 pode-se observar esquematicamente a posição das zonas de obsidiana num corte de derrame de lava e num domo. Todos os fluxos e domos de *lava riolítica* apresentam-se rodeados por uma casca de vidro poroso e vesicular devido à expansão dos gases misturados na fase líquida e à interação com o meio ambiente, tornando-se mais densos e compactos nas zonas internas, e por esta razão quando presentes, os blocos de obsidiana estão recobertos por uma carapaça de vidro poroso tipo pedra-pomes ou *escoriáceo*. Normalmente a parte interior encontra-se cristalizada ou devitrificada. Algumas obsidianas além de bolhas de gás contem uma certa quantidade (menor que 15 %) de cristais de minerais que naturalmente são compatíveis com seu tipo químico; assim por exemplo, as obsidianas riolíticas apresentam cristais de feldspatos alcalinos (da série NaAlSi₃O₈-KAlSi₃O₈) e quartzo [1].

É importante lembrar que nem sempre há formação de obsidiana durante o resfriamento do magma, pois na estrutura de alguns fluxos, a zona cristalizada estende-se até a superfície porosa; se o fluxo riolítico produz obsidiana na região basal (embaixo da zona cristalizada), até aflorar na superfície pela erosão das camadas superiores, a obsidiana terá hidratado formando um novo mineralóide chamado *perlita* [4]. Similarmente, a presença de grandes quantidades de água e gases favorece a formação de pedra-pomes e *tufos* [1, 5].

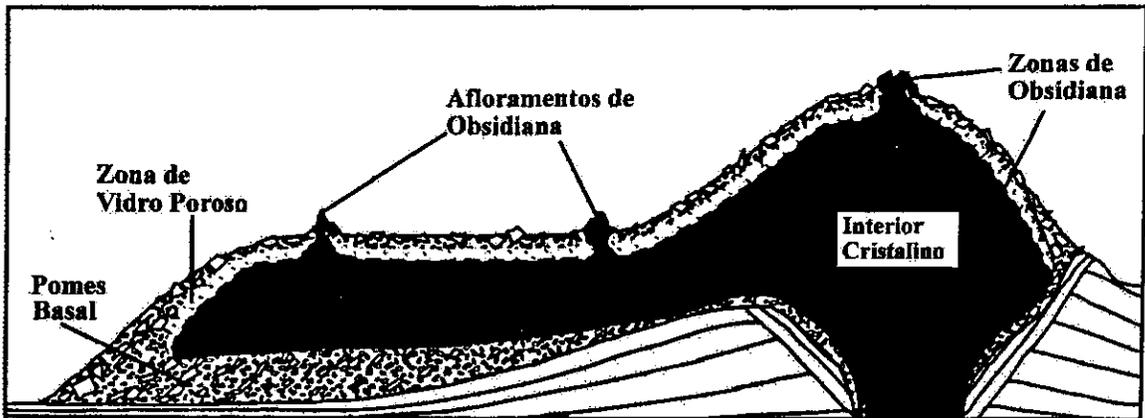


Figura I.2.- Corte de um derrame de lava mostrando os lugares onde é possível a formação de obsidiana (Figura modificada de Hughes et al. [1]).

Na superfície dos fluxos de lava e domos os processos dinâmicos do fluido produzem geralmente mistura entre os materiais de diversas texturas (poroso, não poroso e cristalino), o que faz com que na realidade as zonas de obsidiana não estejam tão bem delimitadas como no desenho da Figura I.2, e os blocos de obsidiana apresentem então inhomogeneidade na cor, textura e outras propriedades físicas mantendo, na maioria dos casos, uma composição química homogênea [1].

A maioria das obsidianas de boa qualidade para a fabricação de objetos (compactas e sem cristais) podem ser encontradas nos fluxos de lava e domos, em unidades que em geral tem áreas menores que 10 km², pois fluxos com mais de 100 km² apresentam lavas *porfíricas* (com cristais). Outros depósitos de obsidiana podem ser encontrados em acúmulos e cones *piroclásticos* perto das chaminés e em outras formações vulcânicas menos comuns. Finalmente, é possível encontrar obsidiana em *depósitos secundários*, como por exemplo depósitos aluviais formados pela erosão e transporte dos materiais pelas águas [1].

I.1.2 Aspecto químico da formação de obsidiana

Formada a partir de um magma altamente viscoso rico em sílica ($\text{SiO}_2 > 66\%$), fundido a altas temperaturas (900-1250 °C), e extruído na superfície da Terra ou em sua proximidade, onde se resfria em contato com o ar, água ou simplesmente rochas locais mais frias, a obsidiana natural apresenta uma composição química similar à da *riolita*, diferenciando-se desta por não apresentar estrutura cristalina [1].

Durante os processos de fusão, o *magma* formador de obsidiana está em equilíbrio com o material sólido e os íons dos *elementos traços* (elementos presentes em quantidades $< 0,1\%$) distribuídos entre as fases líquida e sólida. Elementos como cromo (Cr), cobalto (Co) e níquel (Ni) são absorvidos pelos sólidos, razão pela qual estes e outros elementos são chamados *compatíveis*, porque são compatíveis com os sólidos cristalizados; outros elementos como gálio e germânio (Ga, Ge) são igualmente distribuídos entre as fases líquidas e sólidas. Um terceiro grupo de elementos, chamados *incompatíveis*, concentra-se na fase líquida devido à sua incompatibilidade com as fases cristalizadas, porque como no caso do rubídio (Rb), cério (Cs), estrôncio (Sr) e bário (Ba) seus íons são muito grandes, ou tem cargas elétricas muito grandes, sendo este o caso dos tri-valentes, lantânio (La), cério (Ce) e ítrio (Y), dos tetravalentes, titânio (Ti) e zircônio (Zr), e dos pentavalentes fósforo (P), tântalo (Ta) e nióbio (Nb) [5].

Conforme o magma evolui, os processos de fusão e cristalização se sucedem mudando a natureza dos sólidos e do líquido. Assim, por exemplo, alguns feldspatos são bons receptores de estrôncio e a mica é receptora de rubídio. Essa evolução do magma pode mudar drasticamente a quantidade de um determinado elemento na massa líquida, dando-lhe um caráter químico particular. O resultado destes processos é uma mistura de elementos incompatíveis que varia de uma obsidiana para outra e serve como um indicativo da origem, não só a nível de *câmara magmática*, mas a nível de vidro formado em diferentes processos eruptivos, pois erupções diferentes podem ter diferentes assinaturas de elementos traços [5].

Vemos então que são dois os fatores que determinam se um magma é formador de vidro: a velocidade de resfriamento e a viscosidade, que depende da composição química. Se do ponto de vista teórico a maioria das lavas pode formar vidro, a presença de silício e

alumínio facilita o processo, pois a altas temperaturas esses elementos ligam-se ao oxigênio formando óxido de alumínio (Al_2O_3) e dióxido de silício (SiO_2) que são formadores de vidro.

As obsidianas que estudamos apresentaram aproximadamente a seguinte composição: 70-76 % SiO_2 , 10-15 % Al_2O_3 , 3-5 % Na_2O , 1-5 % K_2O e usualmente menos de 2 % total de Fe_2O_3 e FeO , teor que nas variedades *hiperalcalinas* ou *peralcalinas* é maior. Os elementos restantes (quase todos os componentes da tabela periódica), encontram-se em quantidades inferiores a 1% (*elementos traço*) e como veremos depois, na maioria dos casos são os que permitem discriminar as obsidianas de origens diferentes [2, 6].

É importante, porém, indicar que alguns magmas formadores de obsidiana podem eventualmente ter sido contaminados durante a erupção, pela mistura com outros magmas próximos e rochas locais, apresentando composições químicas não homogêneas.

I.1.3 Classificação química das obsidianas

Da mesma maneira que existem diferentes tipos de rochas cristalinas, existem também diferentes tipos de obsidiana que devido à ausência de fases minerais cristalinas visíveis, são classificados pelos teores de óxido de silício, alumínio, cálcio, sódio e potássio. Assim por exemplo, baseados no teor de SiO_2 podemos dividir as obsidianas em: *riolíticas* ($\text{SiO}_2 > 66\%$), *dacíticas* ($\text{SiO}_2 > 52\%$) e *vidros basálticos* ($\text{SiO}_2 < 52\%$) [2, 7, 8].

Por sua vez as obsidianas riolíticas podem ser subdivididas em [8]:

- i) *Hiperalcalinas* ou *peralcalinas* quando o teor molecular de $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} > \text{Al}_2\text{O}_3$, e *subalcalinas* se $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} < \text{Al}_2\text{O}_3$.
- ii) *Peraluminosas* quando o teor molecular de $\text{Al}_2\text{O}_3 > \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} + \text{CaO}$, e *metaluminosas* se $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} + \text{CaO} > \text{Al}_2\text{O}_3 > \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$.
- iii) As *calco-alcalinas* tem altos teores moleculares de CaO e álcalis, enquanto as *alcalinas* tem baixo teor molecular de CaO e alto de álcalis e as *cálcicas* apresentam alto teor de CaO e baixo de álcalis, todos em relação ao SiO_2 , (Figura I.3).

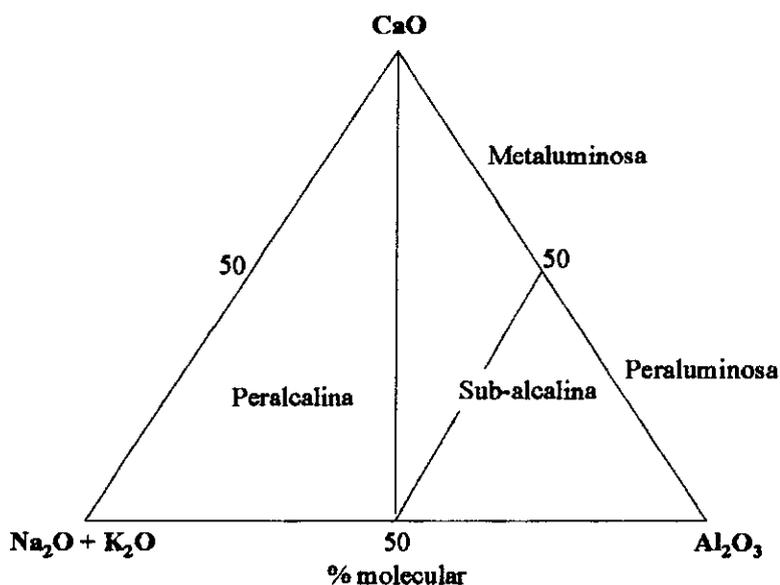


Figura L3.- Diagrama triangular mostrando a classificação química das obsidiana

Como foi dito anteriormente, as variações nos teores de elementos maiores e elementos traços em obsidiana dentro de um mesmo derrame resultam de processos geológicos, tais como a fusão de rochas de composições diferentes e a cristalização de fases sólidas antes da solidificação do magma [1, 2].

Macroscopicamente além da textura, produto das quantidades variáveis de bolhas de gás e cristais de óxido e minerais, as obsidiana apresentam diversas cores. Geralmente são pretas ou em tons de cinza que vão do quase transparente até o muito escuro, apresentando em alguns casos nuances avermelhadas, marrons ou verdes, sendo esta última a cor característica das obsidiana peralcalinas com maior teor de Fe. É necessário porém indicar que nem a textura nem a cor são critérios bons para determinar se duas amostras de obsidiana tem uma origem comum [10].

I.2 OBSIDIANA E ARQUEOMETRIA

Em regiões do mundo onde é possível encontrar obsidiana, os restos arqueológicos mostram que durante muitos milhares de anos este vidro vulcânico foi um material muito valorizado na fabricação de enfeites, ferramentas afiadas e armas cortantes, como pontas de flechas e pequenas facas. A obsidiana foi a principal matéria prima para a fabricação de objetos cortantes, por exemplo, para os grupos que habitaram o Oriente Médio desde épocas remotas como o *período neolítico* (10.000 anos A.C.) ou para as antigas civilizações do México, que desconheciam o ferro e o bronze [10, 11, 12, 13].

Ainda que, o número de lugares ou fontes onde é possível encontrar este tipo de material seja muito limitado, é possível achar peças ou artefatos feitos de obsidiana em muitos sítios e escavações arqueológicas, em diferentes contextos ao redor do mundo, ficando claro que estes objetos foram trocados por outros bens durante épocas pré-históricas.

Como a obsidiana sofre devitrificação com o tempo, perdendo as características de fratura e brilho que fizeram dela um material precioso, a obsidiana bruta (não trabalhada), útil para a fabricação de objetos, corresponde a formações vulcânicas relativamente recentes, principalmente do final da *sub-era Terciária* ou posterior (> 20 Ma) [1].

Existe grande interesse na localização geográfica da maior quantidade possível de fontes de obsidiana, e na discriminação dos tipos geoquímicos, para identificar a origem do material usado na fabricação dos objetos arqueológicos. Uma vez completada essa fase de identificação, os arqueólogos podem através do *estudo da proveniência* dos objetos de obsidiana, conhecer o relacionamento entre sociedades pré-históricas, as rotas de intercâmbio e de migração e finalmente suas condições de desenvolvimento socio-econômico [1, 6].

I.3 MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO DE OBSIDIANA

Muitas técnicas e parâmetros têm sido usados com a finalidade de correlacionar amostras de obsidiana de origem comum. Desde propriedades ópticas como cor, transparência e índice de refração, até medidas magnéticas e estudos petrográficos feitos em microscópio eletrônico foram testadas com diferentes graus de sucesso. Atualmente, os estudos de proveniência estão sendo feitos principalmente baseados em resultados das análises químicas e datação por traços de fissão do material.

I.3.1 Métodos de análise química

A composição química dos minerais e rochas é uma das suas características fundamentais, razão pela qual o método mais usado na caracterização das obsidianas para estudos de proveniência tem sido a comparação das composições químicas das amostras.

Geralmente, os elementos químicos que constituem as rochas são classificados seguindo determinados limites quantitativos em *elementos maiores* (teor > 1 %), *elementos menores* (1 - 0,1 %) e *elementos traços* (< 0,1 %) [8].

Enquanto a composição química da maioria das obsidianas varia pouco nos elementos maiores (70-76 % SiO₂, 10-15 % Al₂O₃, 3-5 % Na₂O, 1-5 % K₂O e <2 % Fe₂O₃+FeO), outros elementos que estão presentes em concentrações menores que 1 % apresentam variações que podem chegar em alguns casos a uma ou duas ordens de magnitude de uma fonte para outra, e por isso são esses elementos que fornecem a informação na qual baseia-se a identificação das amostras. Para que a técnica de análise escolhida seja útil, ela deve ser quantitativa, capaz de medir muitos elementos com boa sensibilidade e boa precisão sem influência do tamanho e forma da amostra, além de ser razoavelmente rápida, não destrutiva e de baixo custo [6].

Atualmente uma grande quantidade de técnicas diferentes são aplicadas ao estudo da obsidiana, entre as quais podemos destacar: a análise por ativação neutrônica (NAA), a fluorescência de raios-X (XRF), a espectroscopia de emissão atômica induzida por plasma acoplado (ICP-AES), a espectrometria de massa induzida por plasma acoplado (ICP-MS) e a

emissão de raios-X induzida por prótons (PIXE). Cada uma destas técnicas apresenta vantagens e restrições na metodologia de preparo de amostra e na precisão dos resultados como veremos a seguir.

I.3.1.1 Análise por ativação neutrônica (NAA)

A análise por ativação neutrônica é uma técnica não destrutiva que utiliza fluxos de nêutrons térmicos que são capturados pelos núcleos dos átomos da amostra, os quais ficam instáveis e decaem através de reações nucleares de tipo (n,γ) depois de um certo tempo. Os raios gama emitidos durante e após a irradiação com nêutrons possuem energias características dos elementos emissores, que servem para a análise química qualitativa e quantitativa da amostra. Através da análise por ativação neutrônica é possível analisar elementos como Ba, Ce, Cl, Co, Cs, Dy, Eu, Fe, Hf, K, La, Lu, Mn, Na, Nd, Rb, Sb, Sc, Sm, Sr, Ta, Tb, Th, U, Yb, Zn, e Zr [14].

Alguns dos radioisótopos produzidos usando nêutrons rápidos tem vida média curta ($T_{1/2} < 2$ horas), como no caso do Si, Al, Mg e K, outros tem vida média mais longa e por esta razão torna-se necessário realizar pelo menos duas irradiações e três medidas consecutivas com intervalos de tempo que variam de 3 a 60 dias para determinar os isótopos de vida curta, intermediária e longa. Desta maneira podem ser medidos vinte e seis elementos além dos medidos após a primeira irradiação (Al, Si, Cl, K e Mg) [15].

A vantagem do método é que a medida pode ser feita na amostra total sem ser destruída, o que é importante no caso de objetos arqueológicos. Os limites de detecção são da ordem de 1 a 50 ppm para os elementos traços, e de 0,01 a 0,1 % para os elementos maiores. Uma desvantagem da técnica é a dificuldade de acesso a fontes de nêutrons (geralmente reatores nucleares), o longo tempo de análise e o custo elevado. Além disto, alguns dos radioisótopos produzidos tem vida média de vários anos (caso do Na e Cu), o que dificulta ou em alguns casos impede sua detecção durante o tempo de contagem [15, 16].

I.3.1.2. Fluorescência de raios-X (XRF)

Na fluorescência de raios X, os raios-X primários são utilizados para arrancar elétrons das camadas interiores dos átomos, produzindo vacâncias eletrônicas que são preenchidas pelos elétrons das camadas externas após a emissão de fótons de raios X com energias características dos elementos que compõem a amostra [14]. Na obsidiana, os elementos frequentemente medidos com XRF são Na, K, Ti, Mn, Fe, Rb, Sr, Y, Zr, Nb e Ba. Em geral, a técnica de XRF é mais acessível, rápida e de menor custo que a NAA, mas os resultados obtidos com amostras de uma dada geometria não podem ser comparados com os obtidos em outras amostras de geometria diferente [16].

I.3.1.3 Espectroscopia de emissão atômica (ICP-AES) por plasma acoplado e espectrometria de massa induzida por plasma acoplado (ICP-MS)

Na técnica de ICP-AES mede-se o comprimento de onda dos espectros eletromagnéticos produzidos por átomos ionizados dentro de um plasma, enquanto no ICP-MS mede-se as massas individuais dos mesmos íons com a vantagem de poder determinar além das concentrações elementares, as razões isotópicas da amostra [17, 18].

Em ambos os casos a amostra é diluída e introduzida por um capilar, atomizada e ionizada a altíssimas temperaturas por um plasma a aproximadamente 8000 °C. Quando a amostra chega à região do plasma, quebram-se as moléculas e os elementos individuais são ionizados.

No caso do ICP-MS, os íons passam pelo espectrômetro de massa onde são separados e medidos. Todos os elementos, e seus isótopos, são medidos em poucos segundos com exceção de H, He, C, N, O, F, Ne, Cl e Ar. Os limites de detecção são da ordem de 1 ppb para elementos leves e 50 ppt para elementos pesados. A desvantagem é que estes métodos de análise são destrutivos [17].

I.3.1.4 Emissão de raios-X induzida por prótons (PIXE)

Por esta técnica, os átomos da amostra colidem com prótons, ionizam-se e emitem raios-X com energias características. O número de fótons emitidos permite obter informação sobre a quantidade do elemento emissor [14].

Através da análise por PIXE podem ser analisadas pequenas quantidades de amostra, até 0,4 mg, podendo-se medir simultaneamente todos os elementos mais pesados que o Na, de forma rápida e eventualmente não destrutiva. Para estudos rotineiros de obsidiana determina-se o teor de quinze elementos maiores e traço (Na, Al, Si, Cl, K, Ca, Ti, Mn, Fe, Zn, Ga, Rb, Sr, Zr, e Ba) [19]. As amostras (ou pedaços de amostra) são montadas em resina e polidas com pasta de diamante até obter superfícies de boa qualidade. Os efeitos de inomogeneidade local são evitados fazendo a média de várias medidas (normalmente 3) em pontos diferentes da amostra [19, 20]. Uma das vantagens da análise por PIXE é a boa sensibilidade e precisão, podendo-se medir amostras em bloco, sem quebrar.

I.3.1.5 Representação e interpretação dos resultados da análise química nos estudos de proveniência de obsidiana

Os dados obtidos das análises químicas geralmente são representados em gráficos e diagramas que mostram visualmente a relação entre duas ou mais variáveis, permitindo observar as semelhanças ou diferenças entre as amostras.

A seguir explicaremos brevemente os tipos de diagramas mais usados nos estudos de proveniência:

1- Os *diagramas binários* ou diagramas de duas variáveis, usados em geoquímica para correlacionar os elementos químicos presentes na amostra [8]. Na Figura I.4 apresentamos um diagrama binário $\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$ vs. SiO_2 usado por J. Keller e C. Seifried [16] na identificação de amostras de obsidiana de algumas fontes localizadas na Anatólia e na Armênia.

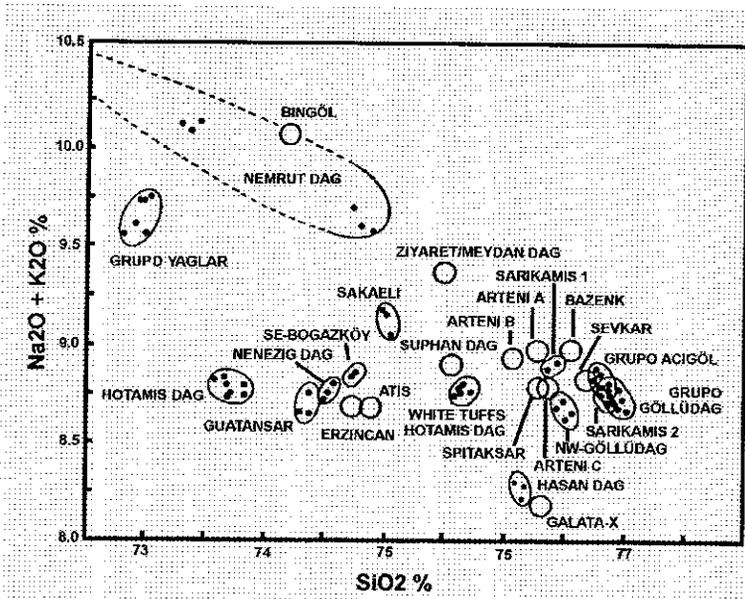


Figura I.4.- Classificação e grupamento de fontes geológicas da Anatólia e da Armênia plotando álcalis versus sílica, realizado por J. Keller e C. Seifried [16].

2.- Os *aracnideogramas*, (Figura I.5) nos quais o eixo horizontal corresponde aos elementos de terras raras ou elementos de transição, ordenados de forma crescente pelo número atômico e no eixo vertical aparecem os respectivos teores normalizados em relação aos teores em condritos, manto ou basaltos. Os aracnideogramas fornecem a ficha de identidade geoquímica para comparação de amostras e também são utilizados como parâmetros comparativos entre minerais e rochas para estudos petrogênicos [7, 8].

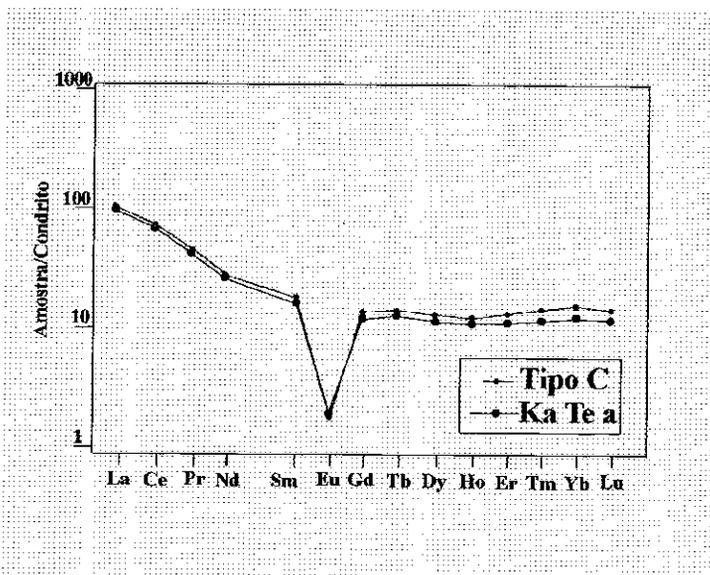


Figura I.5.- Aracnideograma normalizado usado por P. Martinetto [7] para comparar amostra geológica de obsidiana de Kayirli (Ka Te a) e um objeto arqueológico (Tipo C).

3.- Os gráficos de *funções discriminantes*, que são funções lineares calculadas por métodos estatísticos avançados [8], a partir das concentrações de elementos traços, e cujos valores são plotados em diagramas binários como o da Figura I.6, que mostra duas funções discriminantes geradas dos dados de ICP-MS (concentrações de Ba, Mn, Sc, Rb, Sr, Y, La e Ce) de amostras geológicas do complexo Monte Arci (Sardenha) [18].

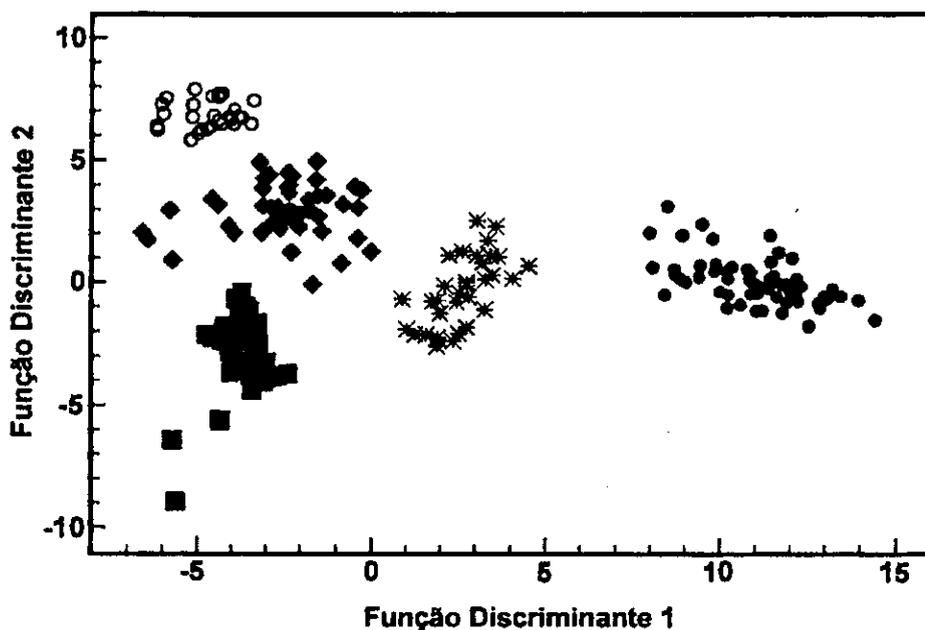


Figura I.6.- Gráfico de discriminantes obtido por R. Tykot [18] de dados de ICP-MS, para amostras de obsidiana da Sardenha; os símbolos diferentes representam cinco tipos diferentes de obsidiana.

I.3.2 Datação por traços de fissão

Além da identificação da obsidiana através dos resultados das análises químicas e da variedade de tratamentos destes dados, outro método de identificação é a da datação por Traços de Fissão (TF). Essa técnica muito usada para estudos geológicos, foi proposta na década de sessenta por Price e Walker [21], e baseia-se na contagem de núcleos de ^{238}U que fissionaram espontaneamente, produzindo no vidro danos muito finos ($<100 \text{ \AA}$ de diâmetro e entre $10 \mu\text{m}$ e $20 \mu\text{m}$ de comprimento) chamados *traços de fissão* (TF), que nas condições naturais de armazenamento da amostra são suficientemente estáveis para acumular-se por um

certo período de tempo. A densidade por unidade de área de traços naturais, ditos também fósseis ou espontâneos, compara-se com a densidade de traços produzidos durante a irradiação com nêutrons em um reator nuclear, chamados traços induzidos [22, 23].

A datação de objetos de obsidiana por TF, em geral fornece informações sobre a idade e o teor de urânio do material, e a identificação baseia-se na comparação de parâmetros, como a densidade de traços por unidade de área, a idade calculada a partir dessa densidade e outros dados como, por exemplo, o apagamento parcial ou “annealing” dos traços [23, 24].

O método de datação por traços de fissão é particularmente útil nos estudos de proveniência nos quais as análises químicas não permitem a correlação entre os objetos arqueológicos e as fontes geológicas, devido à inhomogeneidade química dentro de uma mesma fonte; ou nos casos de amostras de fontes diferentes, com composições químicas indistinguíveis, mas com idades significativamente diferentes. Nos casos em que não há disponibilidade de padrões geológicos de obsidiana, a idade pode indicar uma determinada área vulcânica com base no conhecimento geológico da região.

Embora a técnica de datação por traços de fissão seja em princípio simples de aplicar, ela apresenta algumas desvantagens tais como a possibilidade de obter idades incorretas devido aos processos térmicos sofridos pela amostra, que podem eventualmente ter apagado os traços fósseis, a dificuldade na identificação e contagem dos traços nos vidros de baixa qualidade, e a probabilidade não nula de amostras diferentes terem idades suficientemente próximas. Isto ressalta a importância de combinar os resultados de várias técnicas analíticas nos estudos de proveniência.

I.3.3 Outras técnicas de caracterização de obsidiana

Outras técnicas de caracterização e critérios de identificação de obsidiana foram testados com diferentes graus de sucesso, e alguns deles estão sendo aperfeiçoados. Assim por exemplo os estudos petrográficos feitos com microscópios eletrônicos de varredura (SEM) [25, 26] e transmissão (TEM) [27] mostraram que, misturados com a fase vítrea na obsidiana existem fases cristalinas que pelo tamanho classificam-se em: microfenocristais ($> 1,2 \mu\text{m}$), microlitos ($> 0,6 \mu\text{m}$) e nanolitos ($< 0,6 \mu\text{m}$), cuja densidade volumétrica chega em alguns

casos a $10^5/\text{cm}^3$. O número, tamanho e textura dessas fases, assim como a ordem de cristalização, dependem de fatores como a composição química do magma, a pressão e a temperatura de cristalização, das condições a que são posteriormente submetidos os cristais produzindo mudanças e defeitos que se refletem nas propriedades dos cristalitos. Assim, estudando a petrologia da fração cristalina da amostra é possível determinar características próprias de cada erupção [27].

Essas técnicas podem ser resumidas no quadro seguinte (Tabela I.1), com destaque para as características mais importantes que uma técnica de análise deve ter para ser aplicada em estudos de proveniência; i.e. ser de preferência não destrutiva, ou caso contrário precisar de quantidades de material tão pequenas que alterem o mínimo possível o objeto em estudo.

Tabela I.1.- Quadro de resumo das técnicas utilizadas na caracterização de obsidiana para estudos de proveniência.

Técnica de análise	Preparo da Amostra	Quantidade de material necessário	Característica estudada
XRF	pó	100 mg	Comp. química média
NAA (reator nuclear)	pó	100-150 mg	Comp. química média
NAA (acelerador)	pedaço	100 mg	Comp. química média
ICP - AES	solução	100 mg	Comp. química média
ICP - MS	solução	100 mg	Comp. química média
PIXE	seção polida	$> 1 \text{ mm}^3$	Comp. química local
Traços de Fissão (TF)	seção polida	$> 1 \text{ mm}^3$	Idade, teor de U, textura
TEM	lâmina fina	$> 1 \text{ cm}^3$	Mineralogia/cristalografia
SEM / EDS	seção polida	$> 1 \text{ mm}^3$	Mineralogia, inclusões e comp. química local

Bibliografia

- [1] R.E. Hughes, R.L. Smith, Archaeology, geology, and geochemistry in obsidian provenance studies, Geological Society of America Special Paper 283 (1993) 79-91.
- [2] C. Klein, C. S. Hurlbut Jr., Manual of Mineralogy 21st. Edition, John Wiley & Sons, Inc., (1993).
- [3] J.E. Ericson, A. Makishima, J.D. Mackenzie, R. Berger, Chemical and physical properties of obsidian: a naturally occurring glass, J. Non-Cryst. Sol. 17 (1975) 129-142.
- [4] P.F. Kerr, Optical Mineralogy, fourth Edition McGraw-Hill Inc. (1977).
- [5] M. Steven Shackley, Petrology of Silicic Glasses in the Southwest, <http://obsidian.pahma.berkeley.edu/obspestrl.htm>.
- [6] M.D. Glascock, New world obsidian: recent investigations, archaeometry of pre-columbian sites and artifacts, D.A. Scott and P. Meyers, The Getty Conservation Institute (1994) s/n.
- [7] P. Martinetto, Sur la provenance de l'obsidienne de quelques sites archeologiques des IX^{ième} et VIII^{ième} millenaires BP de la haute vallee de l'euphrate, Université Michel de Montaigne (1996) 8-9.
- [8] S. Fujimori, Composição química de rochas e suas aplicações, Centro Editorial e Didático da UFBA (1990), cap. 2, 78-81.
- [9] M.S. Shackley, Intrasource chemical variability and secondary depositional processes in sources of archaeological obsidian: A case study from the American southwest. (*em prelo*).
- [10] O. Williams-Thorpe, Review article obsidian in the Mediterranean and the Near East: A provenancing success story, Archaeometry 37, 2(1995) 217-248.
- [11] M.-C. Cauvin, L'obsidienne au proche et moyen orient presentation et historique, (*em prelo*).
- [12] J.-L. Joron, A. Demant, V. Darras, Détermination de l'origine d'obsidiennes archéologiques du Michoacán nord-occidental (Mexique), par géochimie des éléments en traces, C.R. Acad. Sci. Paris, t.311, Série II, (1990) 1513-1520.
- [13] M. S. Shackley, Sources of archaeological obsidian in the greater American southwest: an update and quantitative analysis, American Antiquity 60(3), (1995) 531-551.
- [14] A.S. Marfunin, Advanced Mineralogy vol 2, Methods and instrumentations: results and recent developments, Springer Verlag (1995).
- [15] B. Gratuze, J.N. Barrandon, L. Dulin, K. Al Isa, Ancient glassy materials analyses: a new bulk nondestructive method based on fast neutron activation analysis with a cyclotron, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B71 (1992) 70-80.
- [16] J. Keller, C. Seifried, The present status of obsidian source identification in Anatolia and the Near East, Pact 25-4, (1990) 57-87.
- [17] R Tykot., S. Young, Archaeological applications of inductively coupled plasma- mass spectrometry, Archaeological Chemistry, Organic, Inorganic and Biochemical Analysis, ACS Symposium Series, American Chemical Society, Washington, DC (1996) 116-130.
- [18] R.H. Tykot, Characterization of the Monte Arci (Sardinia) obsidian sources, Journal of Archaeological Science 24 (1997) 467-479.
- [19] G. Poupeau, L. Bellot-Gurlet, O. Dorighel, Th. Calligaro, J.-C. Dran, J. Salomon, PIXE et traces de fission: une approche des réseaux d'échanges de l'obsidienne dans l'aire andine préhispanique (Columbie, Equateur), C.R. Acad. Sci. Paris, serie II a 323 (1996) 443-450.

- [20] L. Bellot-Gurlet, G. Poupeau, O. Dorigel, Th. Calligaro, J.-C. Dran, J. Salomon, A PIXE/fission track dating approach to sourcing studies of obsidian artefacts in Columbia and Ecuador, *aceito no J. Archaeol. Sci.*
- [21] P.B. Price, R.M. Walker, Fossil track of charged particles in micas and the age of minerals, *J. Geophys. Res.* 68 (1963) 4748-4862.
- [22] G. Arias-Radi, G. Bigazzi, F. Bonadonna, Le tracce di fissione, un metodo per lo studio delle vie di commercio dell'ossidiana, *Origini IV*, Roma (1972) 155-169.
- [23] G. Bigazzi, G. Radi, Datazione con le tracce di fissione per l'identificazione della provenienza dei manufatti di ossidiana, *Rivista di scienze preistoriche*, XXXVI (1981) 223-250.
- [24] G. Poupeau, G. Bigazzi, L. Bellot-Gurlet, O. Dorigel, Fission Track dating of Obsidians and Archaeology, "Synthèse sur l'obsidienne au Proche-Orient : du volcan à l'outil (géologie, géochimie, datation, archéologie)", Eds. M.-C. Cauvin, A. Gourgaud, B. Gratuze, J.-L. Poidevin et G. Poupeau, *Bar International Series, Tempus Reparatum*, Oxford, (*no prelo*).
- [25] P.I. Kayani, G. McDonnell, An Assessment of Back-Scattered Electron Petrography as a Method for Distinguishing Mediterranean Obsidians, *Archaeometry* 38 (1996) 43-58.
- [26] M. Verità, R. Basso, X-ray microanalysis of ancient glassy materials: A comparative study of wavelength dispersive and energy dispersive techniques, *Archaeometry* 36, 2(1994) 241-251.
- [27] T.G. Sharp, R.J. Stevenson, D.B. Dingwell, Microlites and "Nanolites" in rhyolitic glass: microstructural and chemical characterization, *Bull. Vulcanol.* 57 (1996) 631-640.

CAPÍTULO II

CARACTERIZAÇÃO DE OBSIDIANA POR MÉTODOS ESPECTROSCÓPICOS : ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER E RESSONÂNCIA DE SPIN ELETRÔNICO

No capítulo anterior foram apresentados brevemente os métodos de caracterização de obsidiana geralmente aplicados aos estudos de proveniência. Embora na maioria dos casos, os resultados obtidos na identificação da origem do material por esses métodos sejam bons, algumas vezes não é possível distinguir entre amostras de fontes diferentes, como acontece com amostras de fontes de composição química, ou idade, muito semelhante.

Por isto é importante procurar técnicas alternativas que explorem outras características do material, e que além da composição química dependam de fatores específicos do processo de formação de cada obsidiana, como são a taxa de resfriamento e pressão durante a solidificação do magma, pressão parcial de oxigênio, e até eventos térmicos posteriores à formação do vidro.

Neste capítulo apresentamos as técnicas escolhidas para a caracterização de obsidiana através do estudo dos sítios estruturais ocupados pelos íons de Fe e a identificação de precipitados magnéticos, encontrados invariavelmente na obsidiana. A *espectroscopia Mössbauer* (EM) e a *ressonância de spin eletrônico* (ESR), são técnicas espectroscópicas amplamente usadas na caracterização química e estrutural do ferro, tendo a vantagem adicional de utilizar quantidades pequenas de amostra (< 300 mg), que não é destruída ou alterada pelo processo de análise.

II.1 CARACTERIZAÇÃO POR ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER DE ^{57}Fe

O ferro é um dos elementos mais abundantes na terra, constituindo ~ 7 % em peso da crosta total, e conseqüentemente poucas amostras de materiais líticos se apresentam sem ele. A investigação do estado do ferro em materiais naturais permite obter informações relevantes sobre a história geoquímica da amostra através da determinação dos estados de valência, da ordem local e configuração estrutural, da identificação de compostos e fases minerais e do estudo de compostos magneticamente ordenados.

Uma das técnicas mais utilizadas neste tipo de estudo é a *espectroscopia Mössbauer* (EM) de ^{57}Fe que se baseia no fenômeno de emissão e absorção de um fóton de raio- γ sem perda de energia, devido ao recuo do núcleo, e sem alargamento térmico, conhecida como *efeito Mössbauer* [1, 2].

Desde a descoberta deste efeito, por R.L. Mössbauer em 1957, a técnica de EM desenvolveu-se rapidamente e devido à sua versatilidade vem sendo aplicada a uma ampla variedade de problemas químicos e de estado sólido.

Os princípios da técnica e o detalhamento das *interações hiperfinas* estão descritos no Apêndice A.

Neste capítulo discutiremos alguns dos trabalhos realizados na década de setenta, aplicando a EM, procurando identificar amostras de obsidiana de origem comum. Esses trabalhos tiveram pouco sucesso, embora os resultados obtidos com amostras de obsidiana, cinzas e outros produtos vulcânicos sugeriam que as características dependentes da composição química e das condições de formação das amostras se refletem nos parâmetros Mössbauer, podendo portanto ser úteis na identificação de amostras.

II.1.1 Espectroscopia Mössbauer de vidros

Os parâmetros hiperfinos obtidos através da EM, permitem obter informações sobre o número de coordenação (NC) e ou simetria do sítio ocupado pelo íon de ferro, o número de oxidação e grau de covalência do enlace, assim como a presença de ordem magnética na rede cristalina (vide Apêndice A) [1, 2].

Os estudos realizados indicam que o ferro ocorre nos vidros de silicatos como uma mistura de Fe^{2+} e Fe^{3+} coordenado com O, sendo a pressão parcial de oxigênio, a temperatura e a composição do líquido, fatores que determinam o equilíbrio redox do silicato fundido [3].

Em relação à coordenação, estudos realizados usando diferentes técnicas, mostraram que em baixas concentrações, o Fe^{3+} ocorre em coordenação quatro, substituindo o Si tetraedral, enquanto o Fe^{2+} em coordenação seis, ocupa sítios intersticiais. O aumento da concentração de Fe^{3+} , assim como um teor de Na^+ insuficiente para manter o Fe^{3+} em coordenação tetraedral, ocasiona uma quantidade maior de ferro trivalente ocupando sítios de coordenação seis [4, 5].

Produto desses efeitos, os espectros Mössbauer de vidros geralmente exibem dois ou três picos de absorção que resultam da superposição de dubletos quadrupolares paramagnéticos de Fe^{2+} e Fe^{3+} e, em alguns casos, contribuições magnéticas [3, 6, 7].

Ao analisar os parâmetros hiperfinos obtidos por EM para os diferentes sítios ocupados pelo ferro, a primeira informação que obtemos é o estado de oxidação, que se reflete no valor do deslocamento isomérico (IS), que nos vidros de silicato encontra-se na faixa de 0,20 a 0,55 mm/s para Fe^{3+} e 0,90 a 1,06 mm/s para o Fe^{2+} [7, 8].

Embora devido à variação do valor do IS com a distância ferro-oxigênio, a atribuição da coordenação do íon, com base nos resultados obtidos por espectroscopia Mössbauer deva ser analisada com prudência, os estudos realizados mostraram que é possível definir faixas de valores do IS que permitem identificar a coordenação do íon. Assim, o Fe^{3+} em simetria tetraedral (T_d) apresenta valores de IS na faixa de 0,20 a 0,32 mm/s, em relação ao $\alpha\text{-Fe}$, enquanto o mesmo íon em coordenação octaedral (O_h) apresenta valores de IS na faixa de 0,35 a 0,55 mm/s [3, 6].

A distância Fe-O produz variações no valor do IS, que são maiores quando o comprimento do enlace é maior, tendo sido observados valores de IS de até 0,40 mm/s para Fe^{3+} em simetria T_d . Este aumento no valor do IS devido à distância ion-ligante tem como resultado uma faixa de valores entre 0,35 e 0,40 mm/s, sendo necessário aplicar um outro critério para determinar a coordenação local do íon trivalente. [8].

No caso do Fe^{2+} valores de IS menores que 0,9 mm/s corresponderiam à coordenação quatro e valores maiores que 1,05 mm/s à coordenação seis, mas a superposição de valores

dificulta a determinação da coordenação pelo valor do deslocamento isomérico na região em torno de 1,0 mm/s [8].

O desdobramento quadrupolar (QS) observado no Fe^{3+} é resultado da distorção da simetria cúbica do sítio, apresentando uma ampla faixa de valores que vão até 1 mm/s, enquanto o Fe^{2+} apresenta valores de 2,0 a 2,30 mm/s [3]. A dependência do QS da simetria do sítio, ajuda em alguns casos na determinação do número de coordenação; por exemplo, íons Fe^{3+} localizados em sítios T_d , de simetria menor que os sítios O_h apresentam valores de quadrupolo maiores. Porém, como indicado anteriormente o número de coordenação do íon deve ser determinado inicialmente pelo valor do deslocamento isomérico [8].

Na Figura II.1 podemos observar a correlação entre IS e QS do Fe^{2+} e Fe^{3+} obtidos de medidas Mössbauer sistemáticas de minerais com estruturas conhecidas [9], e confirmadas por outras técnicas.

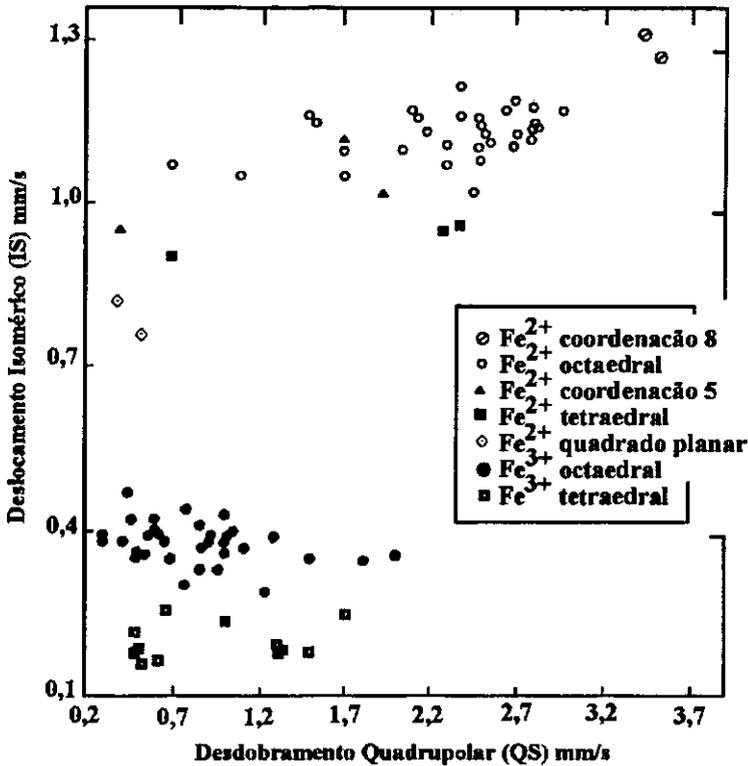


Figura II.1.- Correlação entre deslocamento isomérico (IS) e desdobramento quadrupolar (QS) para Fe^{2+} e Fe^{3+} em várias coordenações encontradas em silicatos. O IS está em relação ao ferro metálico [9].

Outras mudanças nos valores dos parâmetros hiperfinos como a diminuição do desdobramento quadrupolar do Fe^{3+} em coordenação T_d , após tratamentos térmicos prolongados [8] ou a dependência do IS e QS com a relação $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ [7] mostram a importância da composição química e das condições de resfriamento nas características locais do vidro resultante.

Nishida [8, 10] observou uma relação linear entre a temperatura de transição vítrea e o valor do desdobramento quadrupolar, segundo a qual $T_g = a\Delta + b$, e sugeriu que nos vidros de óxido a distorção dos poliedros de oxigênio formadores da rede está fortemente vinculada à T_g .

Todas estas pequenas variações nos parâmetros hiperfinos dos sítios são indicadas geralmente como responsáveis pela forma e alargamento das linhas observadas nos materiais vítreos, que normalmente tem duas ou três vezes a largura natural, pois a cristalização parcial produz um decréscimo da largura de linha assim como do QS e IS [3, 7]. Mas se, em geral, não esperamos que os materiais amorfos apresentem linhas lorentzianas simples, e o ajuste usando distribuições resulta numa descrição mais adequada da forma do envoltório dos espectros, o uso de dubletos de forma lorentziana dá resultados equivalentes principalmente no que se refere à posição das linhas e portanto ao valor médio do IS e QS [6, 7]. Além disto, Belyustin [11] encontrou que as larguras de linha do Fe^{2+} e Fe^{3+} aumentavam de maneira inversa com o teor de ferro nos vidros de silicato de sódio. A razão Mössbauer $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ depende das condições de formação, pressão parcial de oxigênio e temperatura, sendo a composição química o fator mais importante pois os vidros basálticos são mais oxidantes que os de outras composições, e aparentemente concentrações baixas de ferro produzem concentrações mais altas de Fe^{3+} [6, 12, 13].

II.1.2 Antecedentes do uso da espectroscopia Mössbauer para estudo de obsidianas

Poucos trabalhos foram feitos até agora aplicando a espectroscopia Mössbauer ao estudo de obsidianas. Entre os primeiros artigos publicados sobre a caracterização de obsidianas para fins arqueológicos usando espectroscopia Mössbauer, G. Longworth e

S. Warren [14] reportaram em 1979 os resultados de um estudo realizado em amostras da região oeste do Mediterrâneo, usando geometria de transmissão e elétrons retro-espalhados, com o objetivo de determinar as potencialidades da técnica na caracterização das fontes de obsidiana. O uso de elétrons retro-espalhados mostrou-se útil no estudo da superfície das amostras até uma profundidade de $\sim 10^{-3}$ cm, pois apresentou diferença na razão $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ e na composição mineral das camadas superficiais, em relação ao material estudado por transmissão [14].

Os espectros obtidos à temperatura ambiente (TA), nesse e em outros estudos, apresentaram na maioria dos casos dubletos largos cuja assimetria foi atribuída à superposição de dois dubletos quadrupolares com parâmetros hiperfinos correspondentes a Fe^{3+} e Fe^{2+} , com clara predominância deste último. Alguns espectros apresentavam, além do dubleto assimétrico, uma contribuição magnética, geralmente atribuída à presença de magnetita, confirmada por outras técnicas de caracterização, principalmente medidas de magnetização e microscopia eletrônica [15-20].

Nesses estudos procuravam-se diferenças sistemáticas, comparando os parâmetros hiperfinos das obsidianas de origens diferentes, assim como as áreas relativas de cada espécie. Observou-se que amostras provenientes da mesma fonte apresentavam parâmetros hiperfinos em faixas de valores razoavelmente definidas; mas em alguns casos, a superposição de valores correspondentes a amostras de fontes diferentes também foi observada e os resultados obtidos, aparentemente, não foram satisfatórios [14, 15].

O uso de funções discriminantes geradas a partir dos valores de QS e IS obtidos dos ajustes, permitiu uma separação com regiões mais bem definidas [14].

Os mesmos espectros com dubletos largos e assimétricos, ajustados usando Fe^{2+} e Fe^{3+} e em alguns casos usando somente Fe^{2+} , foram observados em estudos feitos para obter informação estrutural do ferro na obsidiana comparando seus parâmetros hiperfinos com os de minerais onde a simetria dos sítios é conhecida, encontrando-se que algumas obsidianas apresentam parâmetros hiperfinos semelhantes aos dos piroxênios e da biotita, mas com deslocamento isomérico indicando maior distorção dos sítios principalmente de Fe^{2+} [20].

Nas medidas em baixa temperatura (77 K ou 4,2 K) foi detectada em alguns casos a presença de partículas finas com comportamento superparamagnético, confirmado pelas

medidas de magnetização [14, 15, 17, 18].

Regnard e Chavez-Rivas [16, 17] estudaram obsidianas de Lipari (Itália) e do México, usando além da EM outras técnicas como microscopia eletrônica e medidas de magnetização, procurando correlacionar os parâmetros hiperfinos dos sítios do Fe^{2+} e Fe^{3+} assim como suas respectivas populações e a presença de precipitados, com as condições de resfriamento da lava que formou a obsidiana, concluindo que as amostras com teores mais altos de Fe^{3+} e as que exibem precipitados magnéticos teriam sido formadas em atmosferas mais oxidantes que as que apresentam pouco Fe^{3+} .

Os resultados da caracterização de obsidiana usando EM aparentemente não foram considerados muito encorajadores, e as pesquisas não tiveram continuidade ficando como esforços isolados geralmente feitos para correlacionar os resultados às condições de formação do material, que na maioria dos casos são desconhecidas, ou para determinar o papel estrutural do ferro neste tipo de material, sempre utilizando um número pequeno de amostras com pouco significado estatístico. Este fato induziu os pesquisadores durante muitos anos a não considerar a EM como uma técnica importante neste tipo de estudo.

II.2 CARACTERIZAÇÃO POR RESSONÂNCIA DE SPIN ELETRÔNICO

A *Ressonância de Spin Eletrônico* (ESR) é uma técnica espectroscópica que usa radiações eletromagnéticas de frequência na faixa das microondas, para induzir transições entre os níveis de energia de sistemas que possuem momentos magnéticos eletrônicos permanentes. Desde seu descobrimento por Zavoisky em 1945, vem sendo amplamente aplicada em diversos campos como biologia, química, física e mineralogia para o estudo de radicais livres, defeitos localizados e sistemas com mais de um elétron desemparelhado, como íons de elementos de transição, semicondutores, metais e partículas de substâncias ferromagnéticas. Entre as muitas aplicações da ESR à geologia podemos mencionar o estudo da história térmica e a datação de rochas e o estudo de processos de nucleação e cristalização [21, 27].

Na ESR distinguimos entre *ressonância paramagnética eletrônica* (EPR) e *ressonância ferromagnética* (FMR), ambas técnicas baseadas em fenômenos de absorção ressonante de microondas aplicadas a entidades magnéticas diferentes. Por EPR estuda-se momentos magnéticos isolados em substâncias paramagnéticas, sendo possível identificar espécies paramagnéticas, medir a concentração de impurezas num composto, determinar os campos elétricos e magnéticos locais e portanto a distorção dos sítios [27].

Na FMR a ressonância acontece a nível do momento magnético total, ou magnetização, de substâncias onde os momentos individuais estão sujeitos a interações de intercâmbio fortes, sendo possível identificar o tipo de substância ferromagnética e o tamanho das partículas [21, 22, 23].

A explicação dos fenômenos de EPR e FMR, a interpretação dos espectros e os parâmetros que podemos obter de cada técnica para caracterizar um material são vistos detalhadamente no Apêndice B. A seguir veremos, que não obstante a complexidade dos espectros, esta técnica pode também ser útil na caracterização de vidros sintéticos e naturais.

II.2.1 Ressonância de spin eletrônico em vidros naturais e sintéticos

O reconhecimento da potencialidade da RSE aplicada ao estudo de vidros sintéticos e naturais terrestres fez dela uma das técnicas escolhidas na década de setenta para o estudo de amostras de vidro extraídas do solo lunar, promovendo-se depois o uso da ESR no estudo de produtos vulcânicos como cinzas, escórias e lavas, e outros materiais vítreos naturais como tectitas e fulguritas [24, 25, 26].

Entre os vários íons que podem ser estudados por ESR em vidros destacam-se os íons dos elementos de transição tais como ferro e manganês. O estudo por EPR permite determinar se esses íons fazem parte da estrutura, se estão como impureza substituindo outros átomos ou se estão formando agregados ou precipitados de novas fases, pois quando os íons de elementos de transição estão próximos entre si, a interação de intercâmbio promove o alinhamento de cada um dos momentos magnéticos atômicos em relação aos outros, exibindo propriedades

magnéticas. O estudo de substâncias ou fases com altas concentrações de íons de elementos de transição precisa de baixas temperaturas de medida, pois à TA os tempos de relaxação curtos alargam os espectros dificultando a observação das linhas.

O estudo de íons de transição em estado paramagnético pode ser feito usando um hamiltoniano que considera somente termos devidos à interação dos spins eletrônicos com o campo magnético aplicado externamente (Zeeman), com o momento magnético nuclear I (hiperfino) e com o campo cristalino local, como o definido no apêndice B,

$$H = \beta H \cdot g \cdot S + I \cdot A \cdot S + S \cdot D \cdot S \quad (1)$$

Em ausência de interação hiperfina ($I=0$), o campo cristalino local determina a distribuição dos níveis de energia eletrônicos do íon, levantando parcialmente a degenerescência do estado fundamental. A ordem de desdobramento dos sub-níveis depende do tipo de coordenação do íon com os ligantes (tetraedral ou octaedral). A distorção da simetria (tetragonal ou trigonal) resulta no desdobramento adicional dos grupos de sub-níveis (vide Apêndice B) [21, 22, 26].

Na ausência de termo hiperfino o hamiltoniano (1) pode ser escrito da forma:

$$H = \beta H \cdot g \cdot S + D[S_z^2 - S(S+1)/3] + E(S_x^2 - S_y^2) \quad (2)$$

onde o valor dos coeficientes D e E assim como a relação entre eles são determinados pela simetria local e a intensidade da interação.

Quando trabalhamos com vidros ou substâncias em pó, onde os momentos magnéticos estão orientados em todas as direções, podemos substituir o produto entre o operador de spin e o campo pelo valor médio e definir um g_{eff} que corresponde ao valor de campo ressonante H_{res} na condição de ressonância $g_{eff}\beta H_{res} = h\nu$ [26].

Observe-se que $g_{eff} \sim 2$ quando D e E são zero ou muito pequenos. Mas se D e E são grandes o valor de g_{eff} se afasta consideravelmente de 2 [21, 28, 29, 30].

O espectro de EPR do Fe^{3+} associado a impurezas diluídas na estrutura do vidro, mostrado na Figura II.2, apresenta geralmente linhas em $g_{\text{eff}} = 4,286$ e $g_{\text{eff}} \approx 2$, cuja intensidade relativa depende da concentração de ferro e do tipo de vidro [28]. Os primeiros estudos teóricos feitos para explicar a aparição de uma linha em $g_{\text{eff}} \sim 4,3$, atribuíram-na ao Fe^{3+} em coordenação tetraedral, substituindo ao Si como formador de vidro [26, 29, 31], entretanto estudos posteriores mostraram que o ferro trivalente em coordenação octaedral com distorção rômbrica também produz esse sinal [27, 31].

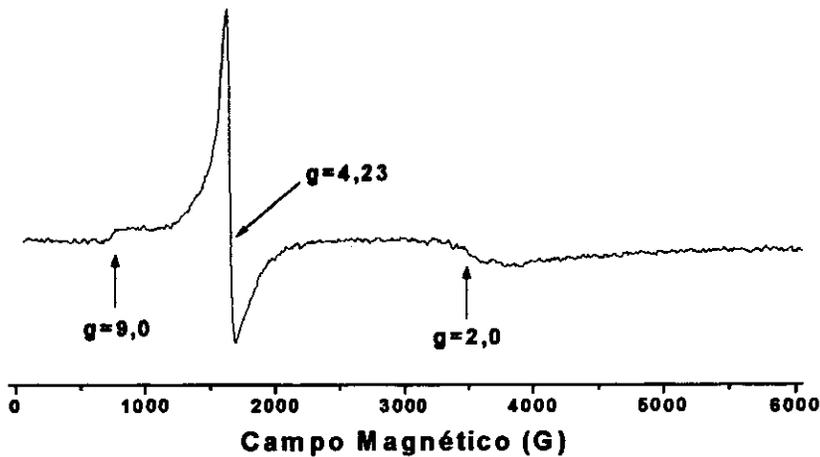


Figura II.2.- Espectro de EPR de vidro vulcânico fundido e resfriado, mostrando as linhas correspondentes ao Fe^{3+} estrutural.

A linha em $g_{\text{eff}} \sim 4,3$ aparece geralmente acompanhada de um conjunto de linhas extremamente anisotrópicas que formam um patamar que começa em $g_{\text{eff}} \sim 9$ e se estende até valores de g_{eff} tão pequenos como 0,6 [22, 26, 29].

Outros sinais de Fe^{3+} observáveis nos espectros de vidro localizam-se em $g_{\text{eff}} \sim 6$ e $g_{\text{eff}} \sim 2$, sendo este último um sinal largo que pode ser devido a sítios com $D < hv$ ou a pequenas quantidades de pares acoplados por interação de intercâmbio.

No caso do Mn^{2+} , que compartilha a mesma estrutura eletrônica que o Fe^{3+} , o espectro de EPR é caracterizado por seis linhas com centro em $g_{\text{eff}}=2,0$ devidas à interação hiperfina entre os elétrons e o momento magnético nuclear ($I= 5/2$) [22, 26]. Outras linhas de absorção do Mn^{2+} localizam-se em $g_{\text{eff}} \sim 9,4$ e $4,3$ [26].

Em amostras de vidro de silicato é possível observar que com o aumento do teor de ferro ocorre uma diminuição na intensidade da linha em $g_{\text{eff}} \sim 4,3$ acompanhada de aumento na intensidade de um sinal largo (~ 150 mT) com $g_{\text{eff}} \sim 2$. Estudos de suscetibilidade ac em vidros que exibem este tipo de sinal evidenciam que ele corresponderia principalmente a íons Fe^{3+} com fraco acoplamento antiferromagnético. Sinais semelhantes com larguras de linha de até 10^4 G, observadas em vidros sintéticos, se estreitaram consideravelmente ao serem submetidas a tratamentos térmicos. O comportamento decrescente do sinal em $g=4,3$ ao aumentar a temperatura de medida é decorrente da existência de pares $\text{Fe}^{3+} - \text{Fe}^{2+}$ e não a íons trivalentes acoplados antiferromagneticamente [26].

II.2.2 Ressonância ferromagnética em vidros naturais e sintéticos

O estudo de partículas e precipitados magnéticos no vidro corresponde ao âmbito da FMR, que trata sistemas onde os momentos magnéticos interagem fortemente.

Em alguns vidros onde foi observada a formação de precipitados ferromagnéticos similares à magnetita, simultaneamente detectou-se um sinal estreito (largura ~ 200 G) localizado em $g_{\text{eff}}=2$. A magnetização \mathbf{M} , resultante dessa interação, muda de maneira sensível a condição de ressonância em função da simetria, forma, quantidade e tamanho das partículas magnéticas.

A nova condição de ressonância

$$h\nu/g\beta = H + \alpha H_A + H_s \quad (3)$$

é função do campo magnético aplicado (H), da anisotropia magnética H_A e do campo desmagnetizante H_s , que depende da geometria das partículas [33].

Devido à tensão superficial, as partículas precipitadas no vidro tem tendência a serem esféricas e geralmente estão dispersas no material, na condição de ressonância podemos

considerar somente os termos do campo aplicado externamente (H) e o de anisotropia magnetocristalina (H_A). O estudo em primeira ordem da interação entre o campo magnético e as pequenas partículas magnéticas, de forma esférica, dispersas dentro de uma matriz diamagnética, mostrou que o campo de ressonância H_{res} pode ser expresso em função dos ângulos entre o campo aplicado e os eixos cristalográficos por:

$$H_{res}(\theta, \phi) = (h\nu/g\beta) - H_A [1 - 5(\cos^2 \theta \sin^2 \theta + \sin^4 \theta \sin^2 \phi \cos^2 \phi)] \quad (4)$$

Na Figura II.3, observa-se o valor do campo de ressonância (H_{res}) em função do ângulo θ para $\phi = 0^\circ$ e 45° , e o espectro resultante para H_A positivo [24].

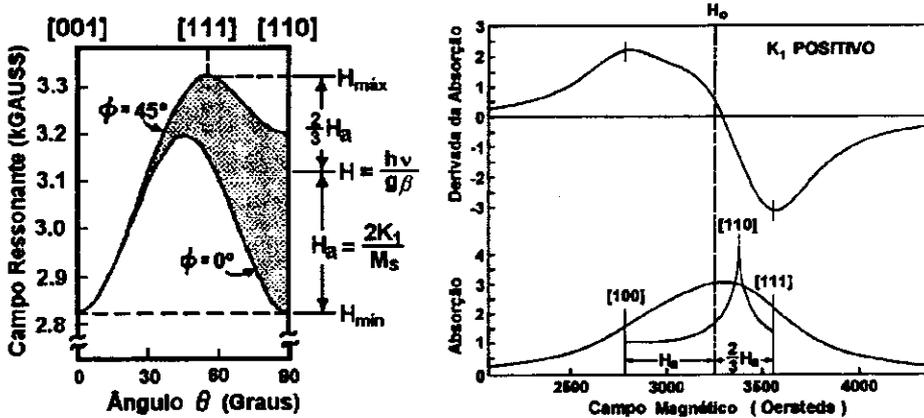


Figura II.3.- Variação do campo ressonante em função do ângulo θ entre o campo aplicado e o campo de anisotropia. À direita vemos o espectro de FMR resultante da convolução dos espectros com valores de H_{res} compreendidos entre H_{max} e H_{min} .

O efeito da estrutura de domínios das partículas magnéticas, que pode ser observado quando o campo aplicado é zero, tanto em partículas metálicas, de diâmetros maiores que 200 \AA , ou em precipitados de óxido (magnetita) de diâmetro maior que 480 \AA , também produz o alargamento do sinal de FMR. Este efeito desaparece quando as partículas de qualquer tamanho estão submetidas a um campo magnético suficientemente forte, que no caso da magnetita está próximo de 200 mT . Deste modo podemos esperar o alargamento do sinal quando as partículas estão submetidas aos campos da ordem de 10^2 mT , aplicados em medidas com frequência de microondas de $9,5 \text{ GHz}$, mas não em medidas com frequências de 35 GHz , quando os campos aplicados são da ordem de 10^3 mT [24].

O estudo do espectro de FMR permite a detecção de partículas magnéticas em quantidades tão pequenas como 0,001 % em peso. São especialmente úteis na caracterização do material, o comportamento da intensidade do sinal e da largura da linha em função da temperatura de medida [25, 34, 35]. O estudo da largura de linha em função da temperatura de medida é útil principalmente quando se trata de partículas finas, de comportamento superparamagnético. Segundo os modelos baseados na relaxação do vetor de magnetização da partícula, ao aumentar a temperatura de medida deve-se observar diminuição na largura da linha de FMR, devido à rápida variação da orientação do momento magnético da partícula em relação ao campo aplicado [24, 26, 36].

A superposição dos espectros de EPR e FMR em vidros resulta em espectros como os mostrados na Figura II.4 que correspondem a obsidianas preta e vermelha.

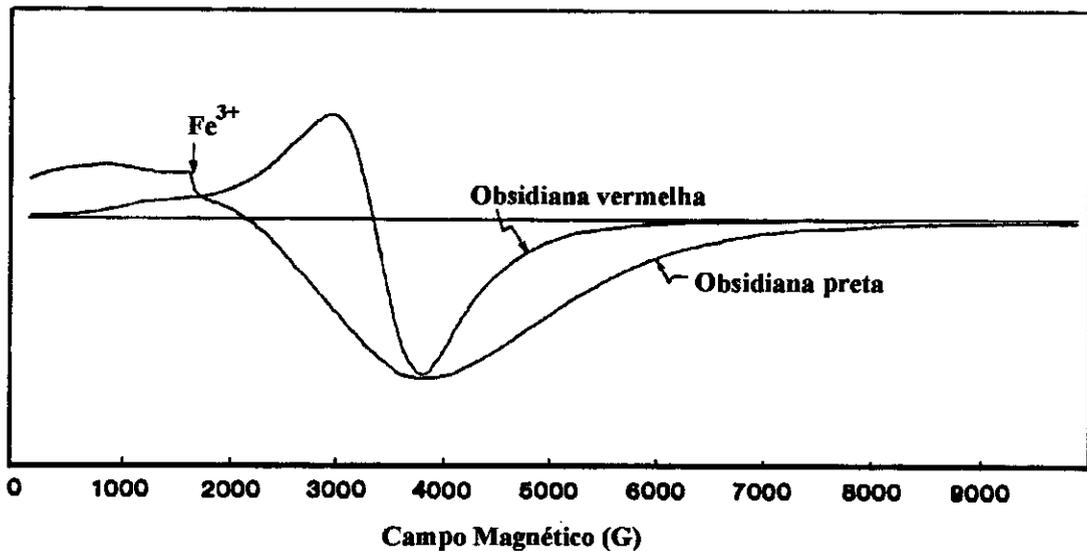


Figura II.4.- Espectros típicos de obsidiana preta e vermelha [24].

O tipo de precipitado magnético no vidro pode ser identificado pelo comportamento da intensidade do sinal em função da temperatura, que para partículas de ferro metálico é diferente do observado em pó e precipitado de magnetita. Os gráficos mostrando o

tita. Os gráficos mostrando o comportamento típico da largura de linha e da intensidade em função da temperatura, para partículas de magnetita e ferro metálico podem ser encontradas no Capítulo IV.B. Na Figura II.5 mostramos o gráfico da intensidade do sinal de FMR em função da temperatura, observada em várias amostras de vidro separado de amostras de solo lunar.

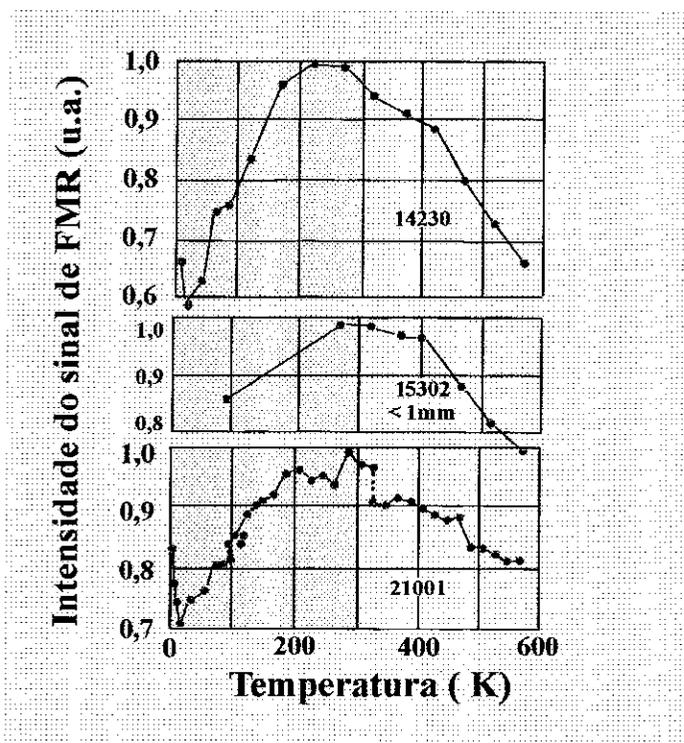


Figura II.5.- Intensidade da FMR vs temperatura, observada por D. Griscom [24] em amostras de solo da lua e interpretada como misturas de Fe metálico e magnetita.

Finalizamos, indicando que as diferenças observadas na forma das linhas de FMR podem também ser usadas como indicativo de diferenças na história térmica do material, pois geralmente materiais que foram submetidos a aquecimentos prolongados ou taxas de resfriamento baixas, apresentam espectros de FMR com linhas mais estreitas [24, 36, 37].

II.3 MÉTODOS ESTATÍSTICOS AVANÇADOS PARA TRATAMENTO DE DADOS

Sendo nosso objetivo o de agrupar amostras de origem comum, partindo da hipótese que elas tem características semelhantes, a análise e tratamento de dados deve ser direcionada a estabelecer relações de semelhança. Para isto usamos técnicas e métodos de classificação, chamados *taxonômicos*, implementados em programas de estatística avançada desenvolvidos para computador, que consideram e relacionam simultaneamente diversas variáveis produzindo grupos ou conglomerados de objetos por *dissimilaridade*.

A análise de agrupamentos pode ser decomposta nas seguintes etapas [38]:

- i. Obtenção dos dados (variáveis).
- ii. Tratamento dos dados.
- iii. Escolha dos critérios de similaridade ou dissimilaridade.
- iv. Adoção e execução do algoritmo de agrupamento.
- v. Apresentação e interpretação dos resultados.

As técnicas de classificação que aplicaremos são: a análise de conglomerados e a análise de discriminantes.

II.3.1 Análise de conglomerados

Do ponto de vista estatístico agrupar é classificar objetos em grupos, baseados na observação de certo número de características ou variáveis de cada um dos objetos. Estritamente falando, não existem padrões predeterminados para a formação dos grupos, sendo preciso estabelecer os critérios de semelhança ou proximidade entre os objetos [39].

Quando pensamos em grupos ou conglomerados intuitivamente, imaginamos objetos ou pontos próximos entre si, e a um ponto central; o critério geralmente usado é a distância (euclidiana ou não) que tem valores maiores para objetos menos parecidos e por isto dizemos que é um critério de dissimilaridade [38].

Na análise de conglomerados mede-se p variáveis de cada um dos n objetos estudados, de modo que cada objeto é representado por um ponto (vetor) no *hiper-espaço p -dimensional*, onde os pontos formam grupos ou conglomerados.

O algoritmo de agrupamento calcula então a distância entre cada um dos objetos, procurando depois os indivíduos mais próximos, agrupando-os e repetindo o processo até alocar o último objeto. Como a proximidade dos objetos depende das escalas usadas na medida de cada um dos parâmetros, é recomendável padronizar as variáveis.

Nas *técnicas hierárquicas* de agrupamento os objetos são classificados em grupos em diferentes etapas, de modo hierárquico, produzindo uma árvore de classificação ou *dendograma*. Uma técnica hierárquica *aglomerativa*, onde através de fusões sucessivas dos n objetos vão sendo obtidos $n-1$, $n-2$..., *etc.* grupos é o método da *centróide*, onde em cada etapa procura-se fundir grupos que tenham a menor distância entre si e cada fusão de objetos é substituído por um único ponto representado pelas coordenadas de seu centro.

Como exemplo suponhamos que temos um grupo de objetos (A, B, C, D, E, F), em cada um dos quais medimos duas variáveis (X, Y) que mostramos na Tabela II.1.

Objeto	X	Y
A	1,10	1,31
B	0,33	0,75
C	-0,44	0,05
D	-0,90	-0,93
E	1,10	0,19
F	-1,21	-1,35

Tabela II.1.- Dados do exemplo.

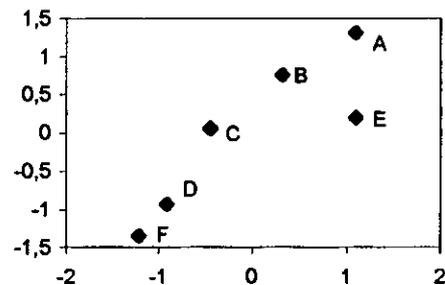


Figura II.6.- Gráfico no plano dos objetos (pontos) do exemplo.

A Tabela II.2 mostra a matriz de distâncias euclidianas entre os objetos:

	A	B	C	D	E
B	0,95	0,00			
C	1,99	1,05	0,00		
D	3,00	2,08	1,09	0,00	
E	1,12	0,95	1,54	2,29	0,00
F	3,52	2,60	1,60	0,52	2,77

Tabela II.2.- Matriz de distâncias euclidianas.

onde a menor distância corresponde aos objetos D-F, que formarão um grupo cujo centro está localizado no ponto médio entre D e F,

Objeto	X	Y
A	1,10	1,31
B	0,33	0,75
C	-0,44	0,05
DF	-1,06	-1,14
E	1,10	0,19

	A	B	C	E
B	0,95	0,00		
C	1,99	1,05	0,00	
E	1,12	0,95	1,54	0,00
DF	3,27	2,35	1,34	2,54

a seguir grupamos os pontos A com B, e calculamos o centro:

Objeto	X	Y
AB	0,72	1,03
C	-0,44	0,05
DF	-1,06	-1,14
E	1,10	0,19

	C	E	DF
E	1,54	0,00	
DF	1,34	2,54	0,00
AB	1,52	0,92	2,81

e AB com E,

Objeto	X	Y
ABE	0,91	0,61
C	-0,44	0,05
DF	-1,06	-1,14

	C	DF
DF	1,34	0,00
ABE	1,46	2,64

após grupar C com DF obtemos os grupos ABE cujo centro está em (0,91, 0,61) e CDF com centro em (-0,75, -0,55) separados 2,03 unidades. A árvore de classificação ou *dendograma* correspondente ao exemplo está na Figura II.7.

Além das outras técnicas hierárquicas de agrupamento como o método de Ward, no qual o crescimento dos grupos é em espiral e que será utilizado no Capítulo IV, o método das médias distâncias, o do vizinho mais próximo ou o do vizinho mais distante, existem outras técnicas ditas de partição e cobertura.

A vantagem dos métodos de conglomerados é que não existem grupos pré-determinados, ou seja, os objetos não precisam ser atribuídos a priori a nenhum grupo específico, pois o método agrupa os objetos pela sua posição no hiper-espaço [39, 40].

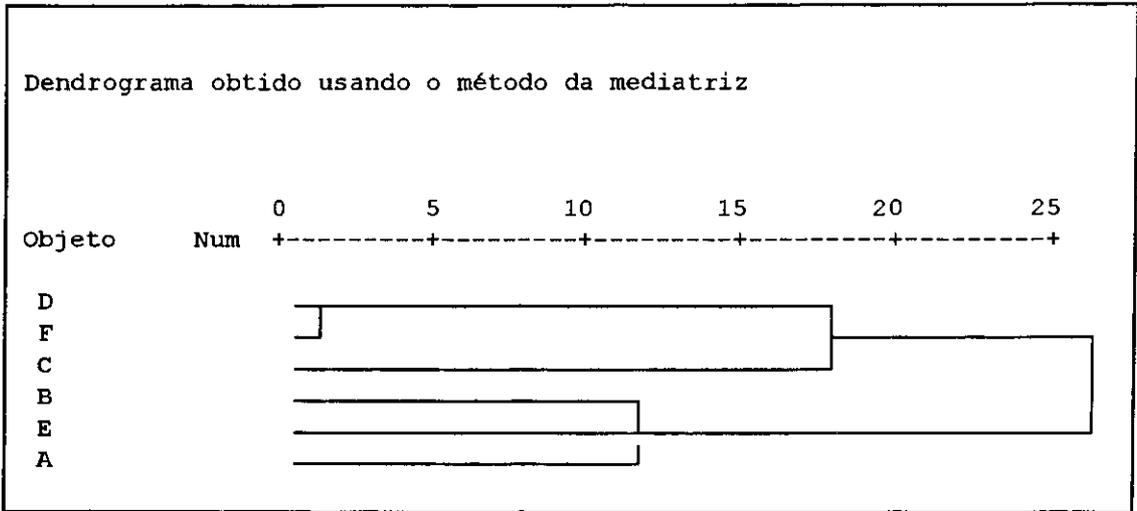


Figura II.7.- Dendrograma obtido da classificação dos objetos do exemplo, usando método da mediatriz com distâncias euclidianas.

II.3.2 Análise de Discriminantes

O problema de discriminar é de certa forma posterior ao de agrupar, pois a análise discriminante tem como objetivo a interpretação de grupos de objetos já determinados. Isto é, a análise de discriminantes não estabelece os grupos, mas os interpreta pelo valor de uma função linear definida por:

$$D_i = d_{i1}x_1 + d_{i2}x_2 + \dots + d_{ip}x_p$$

onde D_i = coordenada do $i^{\text{ésimo}}$ ponto (objeto) no eixo discriminante.

d_{ij} = coeficiente ou peso da $j^{\text{ésima}}$ variável do $i^{\text{ésimo}}$ ponto (objeto).

x_j = valor da $j^{\text{ésima}}$ variável do $i^{\text{ésimo}}$ ponto (objeto).

A análise de discriminantes é dita simples quando existem apenas dois grupos de amostras, sendo calculada então uma só função, e é chamada múltipla quando existem mais de dois grupos calculando-se então múltiplas funções discriminantes que são chamadas *variáveis canônicas* [41].

Os coeficientes das variáveis na função discriminante linear (LDF) são os coeficientes da transformação de coordenadas que maximiza a variância entre grupos e minimiza a variância dentro dos grupos. Dito de outra forma, a função discriminante é uma transformação de coordenadas (variáveis), que aproxima os elementos dentro dos grupos ao mesmo tempo que afasta os grupos [39, 41].

Da mesma maneira que existem várias técnicas e métodos de formar os grupos ou conglomerados, a função discriminante não é única, e como exemplo vemos que a função de classificação proposta por Anderson (1951) resulta de subtrair da função discriminante de Fisher a média da função discriminante de Fisher calculada nos valores médios dos grupos [39].

São vários os programas desenvolvidos para análise estatística com aplicação de técnicas multivariadas e análise de agrupamentos, que sem o uso do computador tornar-se-ia uma tarefa quase impossível de ser realizada. Alguns exemplos destes pacotes são o Statistical Analysis System (SAS), o Numerical Taxonomy System of Multivariate Programs (NTSYS), e o Statistical Package for Social Sciences (SPSS) que é o programa que utilizaremos no Capítulo IV para o tratamento dos nossos dados.

Bibliografia

- [1] T.C. Gibb, Principles of Mössbauer Spectroscopy, Chapman and Hall (1976).
- [2] G.J. Long, Mössbauer Spectroscopy Applied to Inorganic Chemistry, Vol 1, Modern Inorganic Chemistry, Plenum Press (1984).
- [3] C.R. Kurkjan, Mössbauer spectroscopy in inorganic glasses, Journal of Non-crystalline Solids 3 (1970) 157-194.
- [4] G.J. Long, F. Grandjean, Mössbauer Spectroscopy Applied to Magnetism and Materials Science, Vol. 2, Modern Inorganic Chemistry, Plenum Press (1996).
- [5] G. Calas, J. Petiau, Coordination of iron in oxide glasses through high-resolution K-edge spectra: Information from pre-edge, Solid State Communications, Vol. 48, No 7 (1983) 625-628.
- [6] P. Levitz, G. Calas, D. Bonnin, A.P. Legrand, Étude par spectroscopie Mössbauer du fer (III) dans des verres silicatés multicomposants d'intérêt géologique, Revue Phys. Appl. Vol 15 (1980) 1169-1174.
- [7] D. Virgo, B.O Mysen, The structural state of iron in oxidized vs reduced glasses at 1 Atm: A ^{57}Fe Mössbauer study, Phys. Chem. Minerals Vol 12 (1985) 65-71.
- [8] T. Nishida, Mössbauer effect in inorganic glasses, Hyp. Int. 116 (1995) 23-39.
- [9] R. Burns, Mineral Mössbauer spectroscopy: Correlation between chemical shift and quadrupole splitting parameters, Hyp. Int. 91 (1994) 739-743.
- [10] T. Nishida, H. Shindo, Y. Takashima, Discovery of a linear relationship between the glass transition temperature of oxide glasses and the quadrupole splitting of the Fe^{3+} substituted for the individual network-forming cations (Nwf), Hyp. Int., 711, (1991) 603-606.
- [11] A.A. Belyustin, Y.M. Ostonevich, A.M. Pisarevkii, S.V. Tomilov, U. Bai shi, L. Cher, Soviet Phys. Solid State, vol 7 (1965) 1163.
- [12] K. Hirao, T. Komatsu, N. Soga, Mössbauer studies on some glasses and crystals in the $\text{Na}_2\text{O}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ systems, Journal of Non-Crystalline Solids 40 (1980) 315-320.
- [13] G. Concas, F. Congiu, E. Manca, C. Muntoni, G. Pinna, Mössbauer spectroscopic investigation of some iron-containing sodium phosphate glasses, Journal of Non-Crystalline Solids 192-193 (1995) 175-178.
- [14] G. Longworth, S.E. Warren, The application of Mössbauer spectroscopy to the characterization of Western Mediterranean obsidian, Journal of Archaeological Science 6 (1979) 179-193.
- [15] E. Schmidbauer, E. Mosheim, N. Semioschkina, Magnetization and ^{57}Fe Mössbauer study of obsidians, Phys. Chem. Minerals 13 (1986) 256-261.
- [16] R.-J. Regnard, F. Chavez-Rivas, J. Chappert, Study of the oxidation and magnetic properties of iron in volcanic glasses: Lipari and Teotihuacan obsidians, Bull. Minéral. 104 (1981) 204-210.
- [17] F. Chavez-Rivas, J.-R. Regnard, J. Chappert, Mössbauer Study of Natural glasses: Lipari and Teotihuacan obsidians, Journal de Physique, Colloque C1, supplément au n°1, tome 14 (1980) 275-277.
- [18] M. Takeda, K. Sato, J. Sato, T. Tominaga, Iron-57 Mössbauer study of naturally occurring glasses: Japanese Obsidian, Revue de Chimie Minérale 16 (1979) 400-409.
- [19] J. Bart, N. Burriesci, F. Cariati, S. Cavallaro, N. Giordano, M. Petrerà, Nature and distribution of iron in volcanic glasses: Mössbauer and ESR study of Lipari pumice, Bull. Minéral. 105 (1982) 43-50.

- [20] F. Aramu, V. Maxia, S. Serici, Mössbauer study of Mount Arci (Sardinia) obsidian, *Lettere al Nuovo Cimento* 36 n° 5 (1983) 102-104.
- [21] J.A. Weil, J.R. Bolton, J.E. Wertz, *Electron Paramagnetic Resonance*, John Wiley & Sons Inc., (1994)
- [22] W. Weltner, *Magnetic Atoms and Molecules*, Dover Publications Inc. (1983).
- [23] S.V. Vonsovskii, *Ferromagnetic Resonance*, Pergamon Press (1966).
- [24] D. Griscom, Ferromagnetic resonance of precipitated phases in natural glasses, *Journal of Non-Crystalline Solids* 67 (1984) 81-118.
- [25] D. Griscom, Ferromagnetic resonance of fine grained precipitates in glass: A Thumbnail Review, *Journal of Non-Crystalline Solids* 42 (1980) 287-296.
- [26] D. Griscom, Electron spin resonance in glasses, *Journal of non-Crystalline Solids* 40 (1980) 211-272.
- [27] A.S. Marfunin, *Advanced Mineralogy Vol 2 Methods and Instrumentations: Results and Recent Developments*, Springer-Verlag (1995).
- [28] B. Camara, ESR Study of the structure of Fe (III) in silicate glasses of different basicities, *Journal de Physique Colloque C9, supplement du n° 12, 43* (1982) 165-168.
- [29] T. Castner, G. Newell, W. Holton, C. Slichter, Note on paramagnetic resonance of iron in glass, *The Journal of Chemical Physics* 32 (1960) 668-673.
- [30] J.R. Pilbrow, Effective g values for $S=3/2$ and $S=5/2$, *Journal of Magnetic Resonance* 31 (1978) 479-490.
- [31] R.H. Sands, Paramagnetic resonance absorption in glass, *Physical Review* 99 (1955) 1222-1226.
- [32] R. Meads, P.J. Malden, Electron spin resonance in natural kaolinites containing Fe^{3+} and other transition metal ions, *Clay Minerals* 10 (1975) 313-345.
- [33] R. de Biasi, T. Devezas, Anisotropy field of small magnetic particles and measured by resonance, *Journal of Applied Physics* 49 (1978) 2466-2469.
- [34] V. Sharma, The g factor of polycrystalline magnetite at low temperatures, *Journal of Applied Physics* 36 (1965) 1450-1452.
- [35] V.M. Malhotra, R.M. Graham, Detection of magnetite particles in coal by ferromagnetic resonance, *Journal of Applied Physics* 57 (1985) 1270-1276.
- [36] R. Berger, J.-C. Bissey, J. Kliava, B. Soulard, Superparamagnetic resonance of ferric ions in devitrified borate glass, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 167 (1997) 129-135.
- [37] S. Toyoda, M. Ikeya, ESR as a paleothermometer of volcanic materials, *Applied radiations and Isotopes* 40 (1989) 1171-1175.
- [38] W. de Oliveira, E. Shizue, D. de Andrade, *Introdução à análise de agrupamentos*, 9º Simpósio Brasileiro de Probabilidade e Estatística, IME-USP (1990).
- [39] *Proceedings of a NATO Advanced Study Institute on Discriminant Analysis and Applications*, Athens 1972, editor Cacoullos T., Academic Press (1973).
- [40] R.M. Latini, *Caracterização Análise e Datação de Cerâmicas Arqueológicas da Bacia Amazônica Através de Técnicas Nucleares*, tese de doutorado UFF (1998).
- [41] R.A. Fisher, *Statistical Methods for Research Workers*, 8va. edição, Oliver and Boyd (1941).

CAPÍTULO III

DESCRIÇÃO DAS FONTES DE OBSIDIANA

Após apresentar a obsidiana, um vidro de origem vulcânica cuja caracterização pode conduzir à determinação de sua proveniência, neste capítulo vamos nos referir aos depósitos e jazidas de obsidiana localizadas à oeste do mar Mediterrâneo e na região da Anatólia (Turquia).

Estas duas regiões foram escolhidas para nosso estudo em primeiro lugar, por serem algumas das mais ricas em obsidiana e em segundo lugar, pela sua relevância arqueológica, pois as pesquisas arqueológicas realizadas mostram que as fontes de obsidiana mediterrâneas foram conhecidas e exploradas durante o período neolítico, não só pelos habitantes das zonas vizinhas, mas, foram transportadas a lugares distantes, possivelmente como objetos de intercâmbio ou comércio.

As fontes localizadas nas ilhas italianas de Lipari, Palmarola, Pantelleria e Sardenha, que foram utilizadas pelos povos pré-históricos que habitaram o arco que se estende entre a Tunísia, Itália e França, vem sendo estudadas nos últimos trinta anos, usando várias técnicas químicas e datação por traços de fissão, estando bastante bem caracterizadas.

Por outro lado os depósitos localizados na região da Anatólia, que foram amplamente explorados desde o neolítico até a Idade do Bronze, e que começaram a ser estudados sistematicamente há poucos anos, apresentam semelhanças químicas, que dificultam ou impossibilitam em muitos casos determinar a proveniência do material encontrado nos vários sítios arqueológicos espalhados no Oriente Médio, e que dão ao estudo destas fontes de material lítico grande interesse arqueológico.

III.A O VULCANISMO FORMADOR DE OBSIDIANA NAS ILHAS NO MEDITERRÂNEO OESTE

Na área a leste do mar Mediterrâneo, os depósitos naturais de obsidiana, estão localizados em quatro ilhas: *Sardenha*, *Palmarola*, *Lipari* e *Pantelleria* [1]. Embora o número de fontes seja limitado geograficamente às ilhas, na península e em regiões vizinhas é comum encontrar entre os restos arqueológicos objetos de obsidiana, principalmente lascas e objetos cortantes, que revelam que a obsidiana foi muito utilizada no Mediterrâneo ocidental durante os períodos *Paleolítico Superior* e o *Neolítico*. Na Figura III.A.1 mostramos a localização das ilhas onde estão as fontes de obsidiana.

Existem outras fontes deste material e de materiais similares, por exemplo, nos Cárpatos, Hungria e Eslováquia, no sul da França e perto de Nápoles, mas a maioria são bastante pequenas ou de qualidade não conveniente para ser trabalhada, sendo que muitas não tem relevância para estudos arqueológicos [1-3].

Esforços consideráveis envolvendo diferentes técnicas tem sido feitos para caracterizar cada uma das fontes desta região, sendo que até agora a análise química de elementos traço foi a que apresentou melhores resultados, exceto nas amostras de Lipari. A datação por traços de fissão também tem sido muito utilizada, baseando o estudo nas diferentes idades geológicas das fontes, mas este método não consegue diferenciar as sub-fontes que existem por exemplo em Sardenha e Pantelleria [1, 2].

Em algumas amostras dessa região, as diferenças macroscópicas permitem, na maioria dos casos, identificar a ilha de onde provém o material. Por exemplo, a obsidiana de Pantelleria é verde e opaca, a de Lipari é quase transparente em tons de cinza e marrom, e a de Monte Arci na Sardenha é preta, variando de transparente a totalmente opaca.

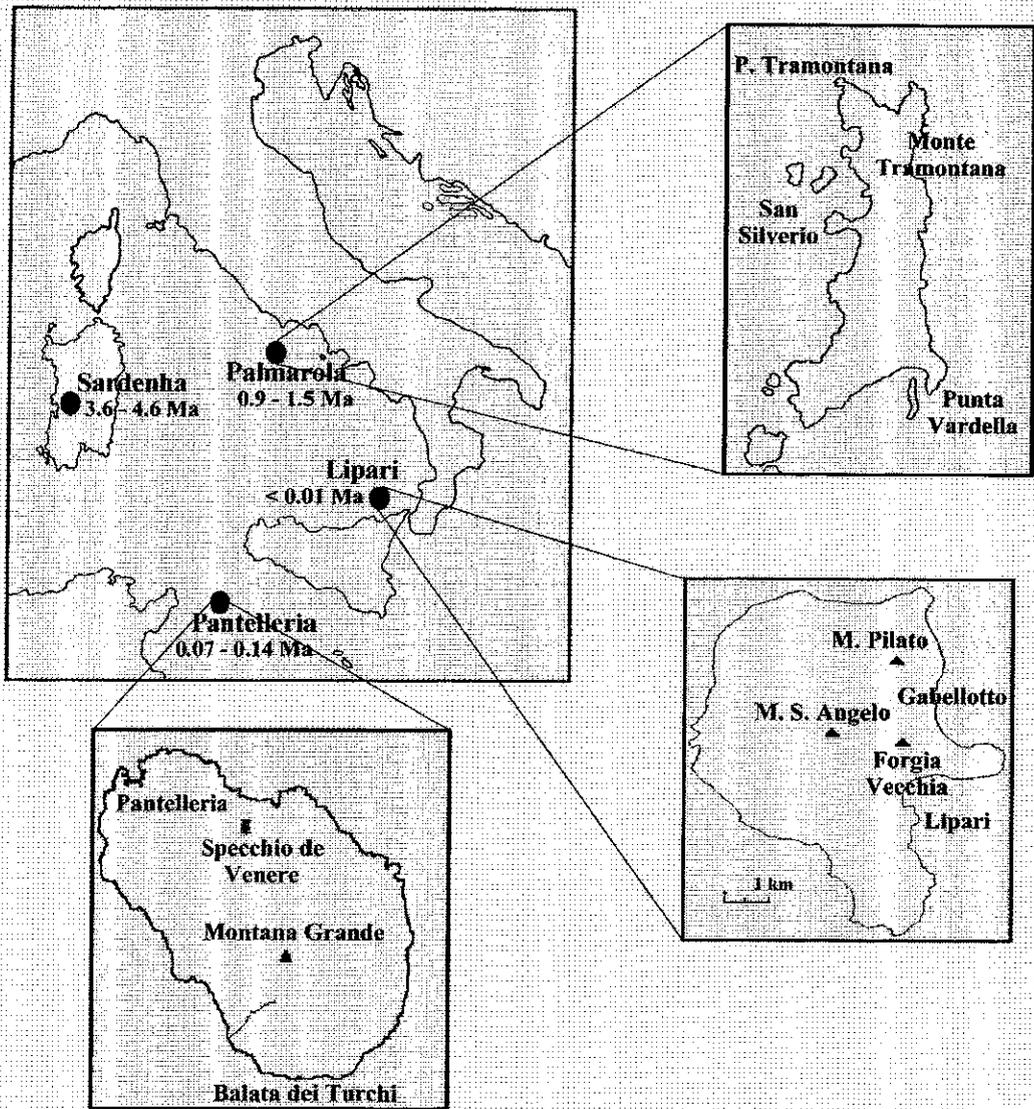


Figura III.A.1.- Mapa da região leste do mar Mediterrâneo mostrando a localização das ilhas com fontes de obsidiana.

Lipari

A pequena ilha de Lipari 38,48° N 14,94° E (38 km² de área), encontra-se 30 km a norte da Sicília (Figura III.A.1). Junto às ilhas de Salina e Vulcano, forma o setor central do Arco Eólico, do qual também fazem parte Alicudi, Filicudi, Panarea e Stromboli. [4].

Do ponto de vista da diversidade química e do histórico vulcânico, Lipari é a mais complexa das ilhas Eólicas. Com base em dados vulcanológicos e geoquímicos distinguiram-se nela duas etapas de vulcanismo, a primeira entre 223.000 e 24.000 anos B.P. e a segunda de 24.000 anos B.P. até nossos dias [4, 5].

Na ilha de Lipari os depósitos de obsidiana de tipo calco-alcalina e alcalina apresentam-se como grandes fluxos maciços ou blocos misturados com pedra pomes, ocupando diferentes níveis estratigráficos provocados pelas múltiplas erupções vulcânicas, ocorridas durante o Quaternário recente (ou *Holoceno*) [2]. Entre os vários afloramentos de obsidiana da ilha, destacam-se três fluxos [6, 7]: Gabelotto, Forgia Vecchia e Rocche Rosse (Figura III.A.1).

O fluxo de *Gabelotto* está localizado na parte baixa do vale do mesmo nome. Também conhecido como fluxo Neolítico, possivelmente se formou entre 11.000 e 8.600 anos B.P. de acordo com as datações feitas por traços de fissão. Os estudos de proveniência realizados em peças trabalhadas, encontradas em sítios arqueológicos, indicam que esta seria uma das fontes primárias, que na antiguidade forneceu material de boa qualidade para a fabricação de objetos lascados, mas atualmente, a maior parte do que ficou deste fluxo, está soterrado por produtos das erupções mais recentes [6, 8].

A obsidiana de Gabelotto é quase transparente e caracteriza-se por apresentar pequenas inclusões de pedra-pomes. O estudo petrográfico com elétrons retro-espalhados (BSE), mostrou que a obsidiana de Gabelotto diferencia-se da obsidiana dos outros fluxos de Lipari, pela presença de piroxênio rico em Fe e de grande número de grãos de óxido de ferro com titânio, de tamanho sub-micrométrico, em arranjos semi-concêntricos ou faixas que seguem padrões de fluxo [9].

O fluxo de *Forgia Vecchia* (303 m), situado ao sul do vale de Gabelotto e o domo de obsidiana de *Rocche Rosse* (Rochas Vermelhas) localizado a 476 m acima do nível do mar no

cume do Monte Pilato o mais novo vulcão da ilha, ativo pela última vez entre os séculos VII e VIII D.C., formaram-se possivelmente durante as erupções vulcânicas ocorridas no final do império romano, aproximadamente 1300 anos B.P. como indicam os resultados das datações por traços de fissão [6-8, 10].

A quarta amostra de obsidiana de Lipari (Lipari 81/4) que vamos estudar foi obtida de um bloco de pomes coletado na borda do vale de Gabelotto, 1500 m NW do povoado de Canneto [6].

Embora existam variações na textura e na abundância absoluta de cristais, os resultados dos estudos petrológicos indicam que todas as amostras de obsidiana de Lipari contêm microlitos de óxido de ferro, piroxênio rico em ferro, biotita e pouco feldspato rico em sódio. As análises químicas realizadas em amostras de fluxos recentes e pré-históricos, mostraram que não há diferenças significativas na composição química das obsidianas obtidas das diversas fontes de Lipari, o que dificulta discriminar as fontes pela análise química, sendo possível identificá-las pelas idades obtidas por datação com traços de fissão [6, 9].

Lipari não teve atividade vulcânica nos últimos 1200 anos, porém espera-se que no futuro volte a entrar em atividade. Embora algumas das fontes de origem de material não tenham sido localizadas ainda, seja por estarem esgotadas ou por estarem cobertas por material produzido em erupções posteriores, os estudos de proveniência realizados nos sítios Neolíticos da Itália baseados na análise química, indicam que a obsidiana de Lipari foi amplamente usada na antigüidade em sítios como por exemplo Apulia, Basilicata, Calabria, Sicília e Ustica [2, 7, 11, 12].

Pantelleria

A ilha de Pantelleria 36,77° N 12,2° E, tem um área total de 83 km² e está situada a 100 km da costa sudoeste da Sicília e 70 km da costa norte da África [13].

Vulcanologicamente, Pantelleria é famosa por apresentar vulcanismo de tipo peralcalino, e sua obsidiana verde, rica em Na e Fe, é conhecida com o nome de

“*Pantellerita*”. A atividade vulcânica da ilha foi subdividida em uma etapa anterior e outra posterior à grande erupção de Green Tuff (Tufo Verde) 45.000 anos B.P. As erupções mais recentes ocorridas entre 18.000 e 3.000 anos B.P. produziram pomes e fluxos de lava, alguns dos quais são obsidianas [7, 13].

Em Pantelleria identificaram-se cinco grupos de fontes de obsidiana, baseados nos resultados das análises químicas: Lago di Venere, Gelkhamar e *Balata dei Turchi* que apresenta três camadas diferenciáveis [6, 7].

O fluxo de Balata dei Turchi localizado no sul da ilha (Figura III.A.1) foi datado por traços de fissão em 0.13 Ma. No estudo petrográfico por BSE observou-se que a obsidiana deste fluxo apresenta de maneira comum plagioclásios de composição homogênea e biotita, sendo raros o quartzo e o óxido de Fe [6, 9, 14].

Outra amostra de Pantelleria que vamos estudar foi obtida de *Fossa della Pernice*, uma pequena fonte pouco conhecida e que aparentemente não foi usada, pois não foi encontrado até agora nenhum objeto que possa ser identificado como sendo dessa fonte. Outros fluxos mais antigos que o de Balata dei Turchi foram usados, mas não foram localizados por estarem possivelmente esgotados ou cobertos por produtos de erupções mais recentes [6].

Objetos de obsidiana identificados como de Pantelleria foram encontrados num sítio da Idade do Bronze na França, e análise química de objetos encontrados na Sicília, Malta, Pantelleria e na Itália peninsular mostram que o material da camada mais recente (a superior) do fluxo de Balata dei Turchi foi muito usado em épocas pré-históricas [7, 11]. A variedade de idades obtidas por traços de fissão nos artefatos arqueológicos, sugere o uso de muitas fontes, embora até agora não tenha sido possível relacionar as idades com os grupos químicos.

Sardenha

A ilha da Sardenha é a maior das ilhas mediterrâneas, possuindo uma área de 24.000 km², tendo sido habitada desde o Paleolítico Superior.

Na Sardenha as fontes de obsidiana estão localizadas a sudoeste da ilha, no *Monte Arci*, onde numa área de 200 km² foram encontrados 246 locais com obsidiana, incluindo os três que foram usados como fontes em épocas pré-históricas [7].

A obsidiana da Sardenha foi classificada inicialmente em dois grupos com teores muito diferentes de urânio (grupo A ~ 6ppm de U e grupo B ~ 3ppm de U) [6, 15]. Posteriormente, observou-se que os objetos arqueológicos analisados, correspondiam a pelo menos três grupos químicos (SA, SB e SC) [3, 16], e recentemente, estudos geoquímicos mais detalhados mostraram que existem pelo menos cinco fontes SA, SB1, SB2, SC1 e SC2, como mostra a Figura III.A.2 [7, 17].

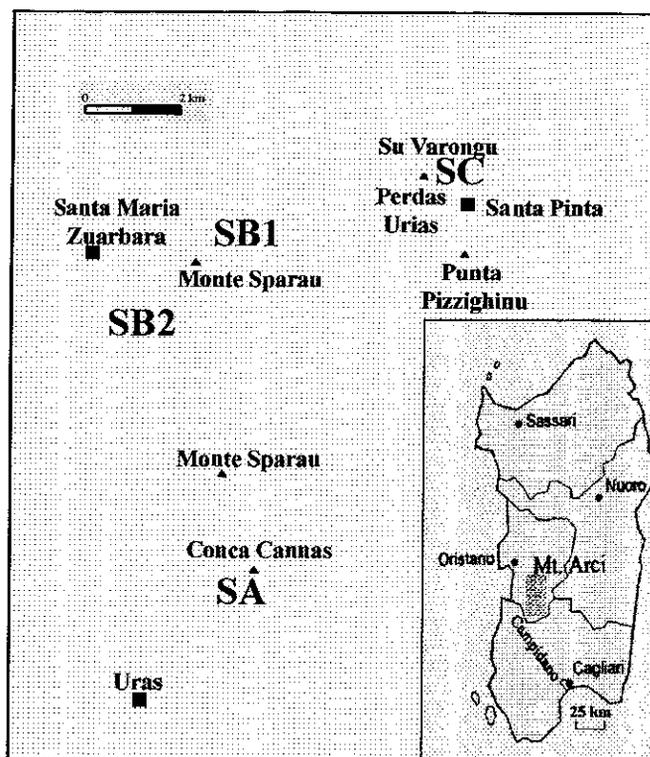


Figura III.A. 2.- Detalhe das localidades próximas aos depósitos de obsidiana do complexo vulcânico do Monte Arci (Sardenha), mostrando os diferentes tipos de obsidiana identificados [7].

A maior fonte está localizada perto de Conca Cannas, a NE de Uras. A obsidiana deste lugar, é preta e vítrea aparecendo em forma de caroços de 5 a 10 cm de diâmetro. A obsidiana desta fonte foi identificada em 40% dos objetos achados na Sardenha, 85-94 % dos achados no sul da França, 76 % ao norte da Itália e só 5 % na Córsega [11, 18]. O estudo por BSE de

amostras deste lugar mostrou a presença de plagioclásio zonado em K e Na, biotita, pouco óxido de ferro e uma fase correspondente a um sulfato de ferro [9].

A obsidiana encontrada a leste de Monte Arci perto de Santa Maria Zuarbara e em vários outros locais, é preta e vítrea similar à anteriormente descrita, embora menos translúcida e com tons cinzentos, apresenta-se também em caroços de 15 a 20 cm de diâmetro e blocos de até 1 m. Em alguns pedaços, observa-se manchas brancas muito características. Esta obsidiana foi pouco usada e representa apenas 5% dos objetos estudados [18].

O terceiro tipo de obsidiana, encontrado ao sul de Perdas Uras em blocos de até 30 cm, é preta e pouco vítrea. Este é o tipo de material mais comum encontrado na Córsega, Sardenha e na parte continental, sendo menos comum que a do tipo SA [18].

As amostras de Monte Arci A3, A36 e 6/81 tem aproximadamente a mesma idade (3,6 a 4,6 Ma) sendo que, as duas primeiras tem 3 ppm de U enquanto a última apresenta 6ppm. Nos trabalhos mais antigos outras fontes foram reportadas, que correspondem a restos de oficinas [6, 12].

Palmarola

Palmarola, do grupo das ilhas Pontine está localizada a 35 km da costa a leste de Nápoles no Golfo de Gaeta. Os fluxos de obsidiana estão localizados ao norte da ilha no *Monte Tramontana*, ao longo da costa este até *Punta Vardella* e a leste perto de *San Silverio* (Figura III.A.1) [6, 7].

Os objetos de obsidiana encontrados a leste dos Apeninos, mostram que Palmarola forneceu obsidiana de boa qualidade para a fabricação de objetos; e embora os resultados das análises químicas, das diferentes fontes de Palmarola, não apresentam características que permitam distingui-las e determinar quais as fontes usadas, o fato da ilha ter uma área menor que 3 km² faz com que a identificação das fontes seja irrelevante do ponto de vista arqueológico [7].

A obsidiana de tipo alcalina é de cor cinza escuro e de aparência patinada podendo ser facilmente diferenciada a olho nu da obsidiana de Lipari, que como vimos, apresenta-se translúcida e vítrea [3].

No Monte Tramontana, a obsidiana forma uma crosta ao redor do domo riolítico, tendo sido datada por traços de fissão em 1,6 Ma. Analisada por microscopia eletrônica de transmissão, a obsidiana do Monte Tramontana se caracteriza pela ausência de micro cristais e presença de cristais grandes de óxido de Fe-Ti, feldspatos, apatita, biotita e zircônio [9]. O feldspato plagioclasio aparece em duas gerações: a primeira relativamente pequena (~ 100 microns) e a segunda de cristais maiores (~ 400 microns) com complexos padrões de zoneamento de Na-K. O tamanho maior dos cristais, sugere tempos de cristalização maiores para a obsidiana de Monte Tramontana, comparado às amostras das outras fontes [9].

A grande quantidade de inclusões na obsidiana de Monte Tramontana dificulta a identificação e contagem dos traços para a datação, que pode ser feita somente nas partes do material com menor número de cristais [6, 15].

III.B. O VULCANISMO FORMADOR DE OBSIDIANA NA REGIÃO DA ANATÓLIA

Diferentemente do observado na região ocidental do mar Mediterrâneo, onde a localização das fontes de obsidiana é conhecida e a caracterização química e/ou cronológica permite na maioria das vezes a identificação das amostras, o estudo dos objetos e fontes de obsidiana localizadas na região da Anatólia apresenta características especiais, que fazem dela uma região muito complexa do ponto de vista dos estudos de proveniência. Nesta região existem extensas províncias vulcânicas pouco conhecidas, com muitos afloramentos, cuja química algumas vezes é dificilmente diferenciável [19].

A Anatólia situa-se na zona de colisão dos blocos Árabe e Eurasiano, limitada ao norte pela falha Norte da Anatólia, a sudeste pela zona de convergência Este da Anatólia e ao sul pela zona de convergência África-Anatólia [20].

A convergência Árabe-Eurasiana gera grande atividade vulcânica, distribuída em quase toda a área do planalto, desde a atual zona de contato das placas, passando pela região da Capadócia e estendendo-se a leste (Figura III.B.1).

A região é dividida em três províncias vulcânicas:

- a Anatólia leste ou Ocidental vizinha ao Egeu,
- a Anatólia Central ou Capadócia, e
- a Anatólia Este [20].

A seguir apresentamos cada uma das três regiões, situando os edifícios vulcânicos com formações de obsidiana importantes para nosso estudo.

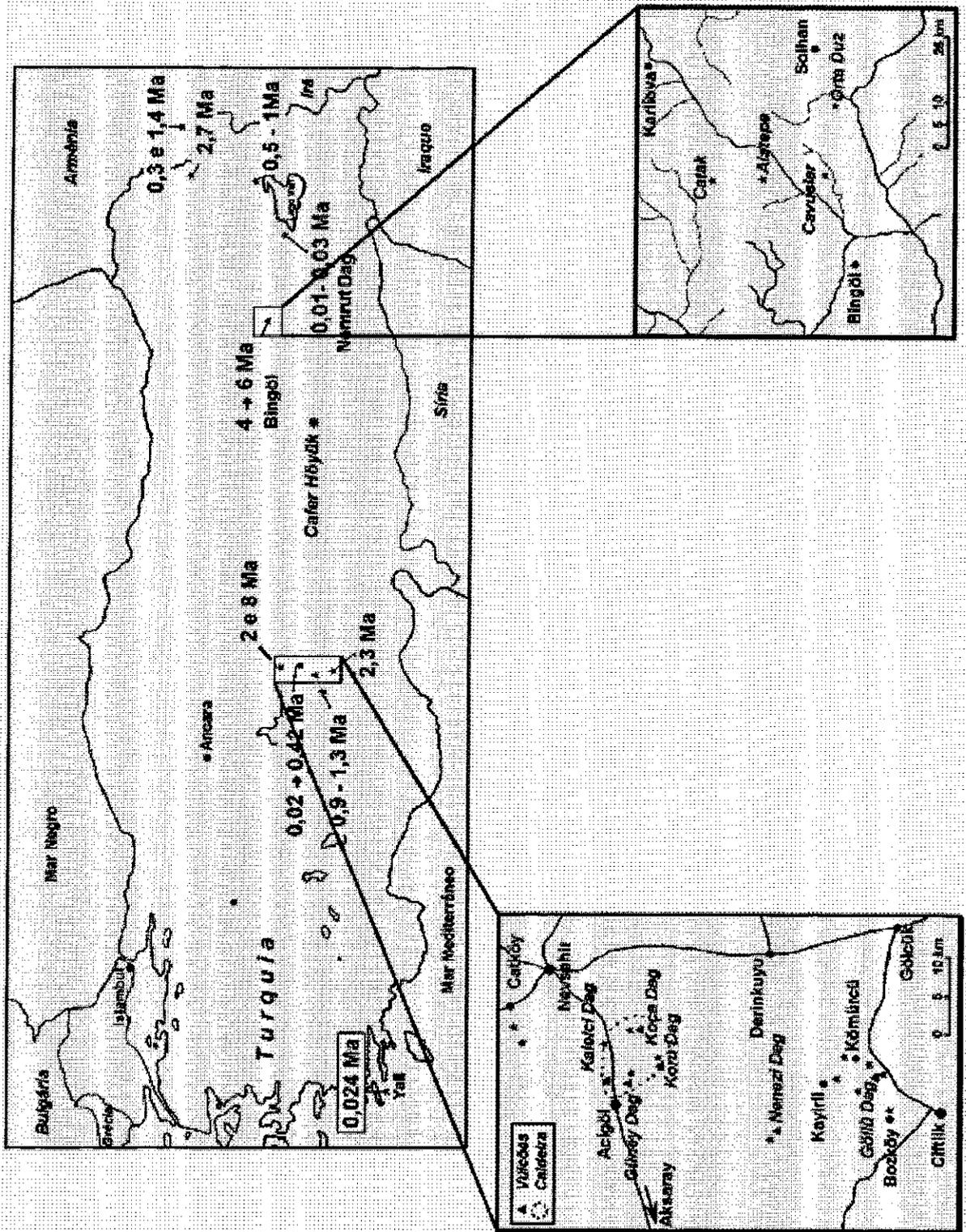


Figura III.B.1.- Localização das principais fontes de obsidiana na Anatólia, e suas respectivas idades.

III.B.1 A Anatólia oeste ou ocidental

É uma região pobre em formações de obsidiana que começou a ser estudada nos anos noventa. O estudo das fontes de obsidiana desta zona, conhecida como Maciço de Galácia, tem um interesse especial porque são as únicas fontes na Anatólia Ocidental [20].

A história geológica dessa região é particularmente complexa, com uma primeira fase de vulcanismo calco-alcálico, seguida por um longo período de sedimentação e tectonismo. A atividade vulcânica voltou com emissão de andesitos e mais tarde com produção de basalto alcalino. Os fragmentos de obsidiana encontram-se nas camadas superiores junto aos domos e derrames de riolitas vítreas [20].

As obsidianas desta região foram estudadas por Keller et al. [19] e Bigazzi et al. [15]; e descobertas recentes indicam que as fontes foram conhecidas e exploradas de maneira limitada provavelmente no Neolítico (7.000 anos B.P.), pelos habitantes do noroeste da Turquia [20].

Como estas fontes foram reconhecidas só recentemente, é possível que objetos originários desta região tenham sido atribuídos a outras fontes, mas tudo parece indicar que as fontes da Galácia foram usadas de maneira limitada no noroeste da Turquia durante o Neolítico [20].

III.B.2. Anatólia central ou Capadócia

A Capadócia localiza-se entre as cadeias montanhosas de Pontides e Taurides, e é a maior zona vulcânica do bloco da Anatólia. Embora essa região seja principalmente miocênica e quaternária, com períodos históricos de magmatismo considerado de tipo principalmente calco-alcálico, existem evidências de vulcanismo durante o *Oligoceno*, [14].

Na Capadócia a obsidiana é abundante e pode ser encontrada principalmente nas seguintes unidades:

- no nordeste na região de **Acigöl**,
- no sul perto de **Ciflik** em afloramentos do **Göllu Dag**,
- no domo do vulcão **Nenezi Dag**,
- a oeste no vulcão **Hasan Dag**,
- e no **Erciyes Dag**, no limite este da Capadócia.

A Região de Acigöl

É uma das regiões vulcânicas mais estudadas e melhor conhecidas da Capadócia, apresentando restos de atividade vulcânica com obsidianas que têm sido subdivididas em três grupos de acordo com a localização geográfica e o período de formação em relação à caldeira quaternária.

A um desses grupos, chamado *Acigöl Este ante-caldeira*, pertencem os derrames de obsidianas antigas cobertas por mais de 80 metros de tephras e os afloramentos de Bogazköy, Kartaltepe e Tuluce a este do Koca Dag. Os fragmentos de obsidiana provenientes do desmantelamento parcial dos derrames de Bogazköy estão espalhados em toda a área do Acigöl Tufo Superior, e pelos estudos realizados elas teriam sido utilizadas como matéria prima pelos homens pré-históricos [19, 20].

O grupo de *Acigöl Este post-caldeira* está formado pelos domos riolíticos de Koca Dag ou Hotamis Dag (Figura III.B.1).

O grupo *Acigöl Oeste* compreende vários domos riolíticos e o *maar* de Acigöl cratera que em épocas remotas esteve ocupado por um lago.

As fontes da região de Acigöl começaram a ser estudadas nos anos sessenta, mas o uso errado dos nomes provocou uma grande confusão, usando-se o mesmo nome para fontes diferentes e/ou nomes diferentes para uma mesma fonte. Assim por exemplo amostras de obsidianas de Acigöl Este post-caldeira do Koca Dag receberam diferentes denominações

como Hotamis Dag, HTMS-A ou Hotmis II, enquanto o termo Acigöl foi usado indistintamente para nomear amostras de Acigöl Oeste e de Acigöl Este ante-caldeira como Tuluçe Tepe (também conhecida como HTMS-C, Hotmis I e Bogazköy Sudeste).

As análises químicas de amostras de fontes de Acigöl mostram composições muito diferentes, com grandes variações nos teores de elementos maiores e elementos traço; Poidevin [20] mostra que elas podem ser diferenciadas umas das outras pela composição química. Por exemplo o Ba vai de 500 a 10 ppm e o Sr de zero a 100 ppm. As obsidianas de Acigöl Oeste, não apresentam a mesma composição química que as de Acigöl Este, e no segundo grupo, é também possível distinguir os produtos ante-caldeira dos post-caldeira; as variações entre os três grupos podem ser observadas por exemplo nos arcnideogramas ou diagramas binários Fe_2O_3 vs. Al_2O_3 , Sr vs. Rb, Sr vs. Ba, etc.

As obsidianas do grupo de Acigöl Oeste caracterizam-se por baixos teores de Ba, Sr e Zr e altos teores de Rb; as de Acigöl Este ante-caldeira mostram teores intermediários enquanto as de Acigöl Este post-caldeira apresentam teores elevados de Ba, Sr, e Zr e baixos teores de Rb.

As idades calculadas por traços de fissão são bastante imprecisas para serem úteis na associação de algumas formações de grupos específicos, como no caso de Tuluçe ($0,18 \pm 0,02$ Ma) com Kartaltepe ou Bogazköy ($0,15 \pm 0,02$ Ma) [20].

Apesar das fontes de obsidiana serem muitas na região de Acigöl, e algumas delas serem bastante grandes, aparentemente foram pouco usadas nas épocas pré-históricas. De toda a região de Acigöl só dois objetos trabalhados em obsidiana foram atribuídos com certeza a Acigöl Este ante-caldeira. Em relação às fontes de Acigöl Oeste, são poucas as amostras arqueológicas em estudo e nenhuma de Acigöl Este post-caldeira [20].

O Göllu Dag

O maciço de Göllu Dag é a segunda mais importante fonte de obsidiana da Capadócia. Trata-se de um estrato-vulcão de uma dezena de quilômetros de diâmetro, situado 30 km ao sul da região de Acigöl-Nevsehir. A sua história geológica não está ainda esclarecida, mas os

fluxos parecem ser bastante antigos, com idades na faixa de 1 a 1,3 Ma [21].

A obsidiana, em forma de domos riolíticos ou blocos misturados com piroclastos, é abundante. Os seis afloramentos principais localizam-se (Figura III.B.2):

- No domo-derrame de *Kayirli Este*, a 3 km do povoado do mesmo nome e ao norte de *Kabak Tepe*.
- No domo de *Kayirli*, na saída oeste da vila de Kayirli.
- Nos arredores do povoado de *Kömürcü*, a este de *Kabak Tepe*.
- No vale de Sirca Deresi a este da vila de *Bozköy*.
- No domo de *Bozköy Norte*, situado a 3,5 km ao norte da vila de Bozköy, próximo à rota Bozköy-Kayirli.
- e na estrutura de Gösterli, pouco conhecida e situada ao nordeste do maciço.

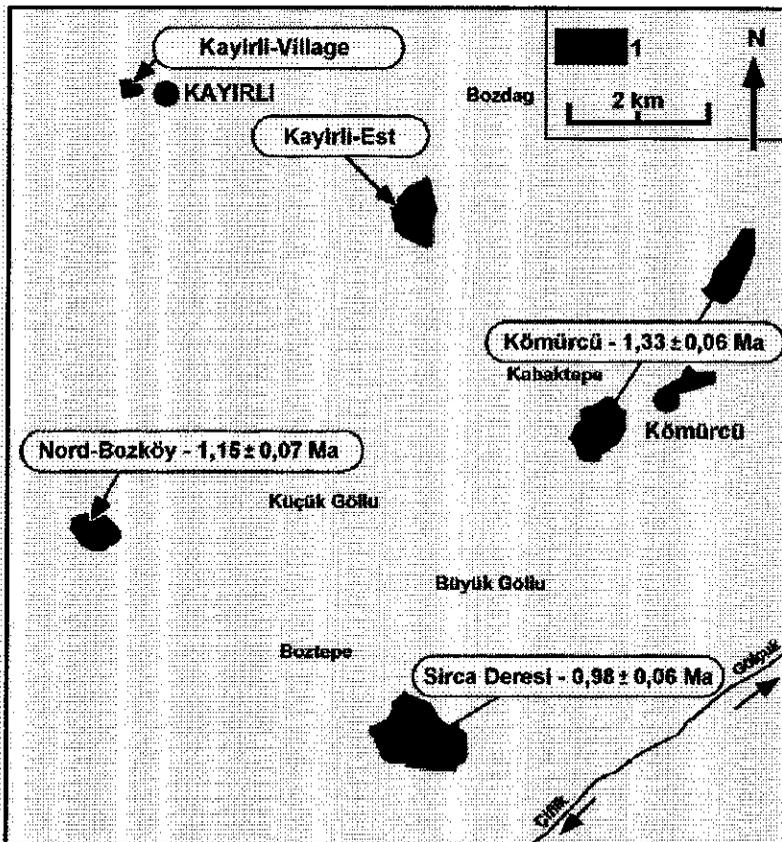


Figura III.B.2.- Mapa da região de Göllu Dag indicando com áreas pretas (1) os depósitos de obsidiana.

É muito difícil distinguir entre os diferentes afloramentos de obsidiana de Göllu Dag pela análise química, sendo possível somente diferenciar dois grupos: o Göllu Dag Oeste (que inclui Kayirli Village, Bozköy Norte e Gösterli) e Göllu Dag Este (que compreende Kayirli Este, Kömürçü e Sirca Deresi também chamado Bozköy Este), sendo difícil também diferenciar o grupo Göllu Dag Oeste de Acigöl Este ante-caldeira nos arcanideogramas [20].

As fontes da parte este são bastante maiores e de melhor qualidade para entalhar, pois por exemplo, as de Bozköy Norte apresentam esferulitas de recristalização, o que explica porque as fontes deste lado do Göllu Dag não foram utilizadas para a fabricação de objetos. Os objetos fabricados com obsidianas de Göllu Dag Este, especialmente de Kömürçü, são numerosos pois as fontes foram exploradas desde 0,12-0,096 Ma B.P. na parte vizinha ao Eufrates e no oriente, durante o Neolítico pré-cerâmico (9.600-8.000 a B.P.) na Capadócia, espalhando-se depois até o sul do Mar Morto. Durante o Neolítico (8.000-7.000 a B.P.) a difusão da obsidiana de Göllu Dag Este atingiu as regiões noroeste da Turquia, Cilícia, Chipre e o deserto Sírio, chegando até a Mesopotâmia e Zagros no Chalcolítico tardio (6.100-5.500 B.P.) [20].

Nas obsidianas de Kayirli Village foram feitas análises químicas e estudos petrográficos com microsonda. A obsidiana desta fonte é preta e opaca e a composição química de elementos maiores da massa vítrea é bastante similar ao da rocha total. Os minerais presentes em quantidade menor que 3 % são principalmente anfibólios, clinopiroxênios (ferro augita), plagioclásios e óxido de ferro com titânio (ilmeno-magnetita e magnetita), os mesmos presentes na obsidiana de Bozköy Norte [20].

As obsidianas do domo, datadas em $1,15 \pm 0,07$ Ma, são mais pobres em Fe_2O_3 e TiO_2 e mais ricas em CaO e Na_2O que as provenientes dos piroclastos, mas a diferença é tão pequena que ambos os tipos podem ser mantidos dentro do mesmo grupo.

Na parte este do Göllu Dag os afloramentos de obsidiana na região de Kömürçü são abundantes e especialmente interessantes porque aparentemente foram muito explorados pelos homens pré-históricos. As datações por traços de fissão, feitas por Bigazzi [21], indicam a idade de $1,33 \pm 0,06$ Ma para amostras obtidas de Kömürçü Norte e Sul.

As obsidianas de Kayirli Este, são pobres em minerais e apresentam algumas esferulitas de recristalização; as composições químicas são idênticas às das obsidianas de Kömürçü (ou

Kömürköy) e praticamente indistinguíveis tanto nos diagramas binários quanto nos aracnideogramas [20, 22].

As fontes de Sirca Deresi ou Bozköy Este, datadas por Bigazzi em $0,98 \pm 0,06$ Ma, estão localizadas a 1,5 km a norte da rota Çiftlik-Gölçuk e apresentam afinidade química com as do conjunto Kömürçü-Kayirli Este, justificando o grupamento delas sob o nome de Göllu Dag Este, até a definição de critérios que permitam a sua individualização [20].

Nenezi Dag

O *Nenezi Dag* situa-se a noroeste do Göllu Dag, 3 km a oeste do povoado de Bekalar. Possui um domo de mais de 500 m de altitude que domina a planície, e sobre o lado leste apresenta um derrame de obsidiana preta, embora pontualmente possa-se encontrar também obsidianas avermelhadas e cinzentas, e varias oficinas de corte.

As análises químicas totais e parciais realizadas em amostras de diversos tipos de obsidiana (cinza, vermelha, do domo ou do derrame, etc.) do Nenezi Dag, mostram que elas tem composições químicas homogêneas, com teores elevados de CaO, Ba e Th e teores médios de Fe_2O_3 , Sr, Rb, Zr e La [20].

As datações por traços de fissão permitiram determinar com bastante exatidão a idade de 1.20 ± 0.08 Ma, contemporânea às obsidianas de Göllu Dag (Sirca Deresi 0,98 Ma, Kömürçü 1,33 Ma e Bozkoy norte 1,15 Ma).

A obsidiana de Nenezi Dag, foi utilizada pelos homens pré-históricos na Anatólia Central, sul-ocidental e oriental desde o Neolítico até a Idade do Bronze, como indicam os objetos encontrados e os restos das oficinas localizadas no lado leste do vulcão.

III.B.3 A Anatólia Este

Nesta região (Figura III.B.1) que ocupa a área localizada entre *Bingöl* e a fronteira com o Irã, coexistem rochas de tipo alcalino e calco-alcalino.

O vulcanismo calco-alcalino teve duas fases de atividade, e na segunda formaram-se os

grandes estrato-vulcões como o Suphan Dag. Do vulcanismo alcalino formou-se o estrato-vulcão *Nemrud Dag* (ou Nemrut Dag). Estas formações são as únicas na Turquia que apresentam obsidianas de tipo peralcalino [20].

Na região de Bingöl existem quatro depósitos de obsidiana conhecidos:

- Çavulsar situado 26 km a nordeste de *Bingöl* sobre a formação de Solhan, apresenta obsidianas de cor cinza fosco e verde de composições químicas variáveis, em blocos arredondados de 10 a 25 cm de diâmetro. A mistura com o solo de argila sugere que trata-se de um depósito fluvial.
- *Alatepe* situado 34 km a nordeste de Bingöl, também sobre a formação de Solhan, apresenta obsidianas de cor preta ou cinza, raramente marrom ou vermelha em formato de derrame ou domo.
- *Orta Duz*, 16 km a este de Solhan, é um pequeno derrame de menos de um metro.
- *Çatak*, 39 km norte-nordeste de Bingöl, tem obsidianas em blocos arredondados de até 30 cm de diâmetro, associados a depósitos fluviais antigos. Sua origem poderia estar associada à formação de Solhan.

Observa-se que estas fontes de obsidiana estão associadas ao vulcanismo de Solhan e duas delas são consideradas como produto de transporte fluvial ou *lahares*, e portanto tratar-se-ia de fontes secundárias. Os estudos de traços de fissão mostraram em algumas obsidianas, traços fósseis muito pequenos comparados com o dos traços induzidos, sugerindo algum tipo de evento térmico. As idades obtidas por traços de fissão, entre 4 e 7 Ma, confirmam cronologicamente a atribuição à formação de Solhan.

As obsidianas de Çavulsar parecem ser mais velhas, mas a grande quantidade de microlitos nas amostras de Bingöl dificultam a identificação dos traços provocando erros grandes no cálculo das idades, motivo pelo qual a idade não é um bom critério para distinguir as obsidianas destas fontes [20, 22].

As análises químicas mostram que a obsidiana de Bingöl pode ser dividida em dois grupos distintos: as de Orta Duz com características de rocha per-alcalina, parecidas com as achadas no Nemrud Dag; e as de Alatepe e Çatak com afinidade calco-alcalina per-aluminosa. Os termos Bingöl A e Bingöl B tem sido amplamente utilizados para estes dois grupos geoquímicos que podem ser encontrados em Çavulsar.

As obsidianas de Orta Duz, e parte de Çavulsar, são particularmente ricas em Fe_2O_3 , Na_2O e elementos incompatíveis como Zr, Y, Nb, e pobres em Al_2O_3 , Ba e Sr; e embora as duas fontes estejam separadas por mais de 15 km e os respectivos ambientes geológicos sejam diferentes, não é possível distingui-las pela análise química ou suas representações em diagramas binários ou aracnideogramas.

Similarmente, no caso das obsidianas calco-alcalinas de Alatepe, Çatak, e algumas de Çavulsar, as composições químicas extremamente semelhantes, também impedem a identificação das amostras pelas análises químicas, só que neste caso, sendo os depósitos de Çatak e Çavulsar considerados como depósitos secundários, poderiam ter uma origem comum no depósito primário de Alatepe. A hipótese da origem comum das amostras do grupo Bingöl B não está de acordo com as idades calculadas por traços de fissão, que são de 0,65 Ma para Alatepe e 6 Ma para Çatak.

As fontes de Bingöl calco-alcalina foram exploradas em torno a 0,01 Ma B.P. pelas populações vizinhas ao rio Tigre, espalhando-se logo a leste e a este a partir de 0,096 Ma B.P. Na Alta Mesopotâmia apareceu entre 0,07 e 0,065 Ma B.P. e nos períodos mais recentes do Chalcolítico reaparece no Alto Eufrates e no sul da Mesopotâmia.

No caso das amostras peralcalinas que aparecem abundantemente em 44 sítios arqueológicos do Neolítico até a Idade do Bronze espalhados na Turquia, Síria, Irak, Iran e Israel é muito difícil determinar se são provenientes de Bingöl ou de Nermut Dag.

Bibliografia

- [1] R.H. Tykot, Ustica I Archaeologia Transatlantica XIV - Apendix I, Publications D'Histoire de L'Art et D'Archeologie de L'Universite Catholique de Louvain-LXXVIII, R. Holloway, S.S. Lukesh (1995) 87-90.
- [2] O. Williams-Thorpe, Obsidian in the mediterranean and the Near East: A provenancing success story, Review article Archaeometry 37,2 (1995) 217-248.
- [3] A. J. Ammerman, A. Cesana, C. Polglase and M. Terrani, Neutron activation analysis of obsidian from two Neolithic sites in Italy, Journal of Archaeological Science, 17 (1990) 209-220.
- [4] Lipari island, Isole Eolie, Italy, <http://www.geomar.de/personal/bbehncke/Lipari.html>
- [5] Natale Calanchi, Geologic Framework of the Eolian Islands, <http://www.geo.mtu.edu/~boris/EOLIEgeol.html>.
- [6] Guilio Bigazzi, comunicação pessoal de julho de 1997.
- [7] R.H. Tykot, Obsidian procurement and distribution in the Central and Western Mediterranean, Journal of Mediterranean Archaeology 9.1 (1996) 39-82.
- [8] H.S. Virk, Gurinder Singh and G. Bigazzi, Fission track dating of Lipari obsidians, Indian Journal of Pure and Applied Physics, Vol. 27 (1989) 187-188.
- [9] P.I. Kayani, G. McDonnell, An assessment of back-scattered electron petrography as a method for distinguishing Mediterranean obsidians, Archaeometry 38, I (1996) 43-58.
- [10] G. Bigazzi, F. Bonadonna, Fission track dating of the obsidian of Lipari Island (Italy), Nature 242 (1973) 322-323.
- [11] G. Bigazzi, S. Meloni, M. Oddone, G. Radi, Nuovi dati sulla diffusione dell'ossidiana negli insediamenti preistorici italiani, Proceeding da IV conferencia de arqueologia italiana, Londres (1990) 9-18.
- [12] C. Arias, G. Bigazzi, F. Bonadonna, M. Cipolloni, J. Hadler, C. Lattes, G. Radi, Fission track dating in archaeology, a useful application, proceedings do Scientific Methodologies applied to works of art, Florence (1984) 151-159.
- [13] Pantelleria volcano, south of Sicily, Italy, <http://www.geomar.de>
- [14] G. Arias-Radi, G. Bigazzi, F. Bonadonna, Le tracce di fissione, un metodo por lo studio delle vie di commercio dell'ossidiana, Origini VI (1972) 155-169.
- [15] G. Bigazzi, G. Radi, Provenance studies of obsidian artifacts from Italian Neolithic sites: A data-set from the fission track analysis
- [16] R. Tykot, A. Ammerman, New directions in central Mediterranean obsidian studies, Antiquity 71 (1997) 1000-1006.
- [17] R. Tykot, Characterization of the Monte Arci (Sardinia) obsidian sources, Journal of Archaeological Science 24 (1997) 467-479.
- [18] The Sources and Distribution of Sardinian Obsidian, <http://luna.cas.usf.edu/~rtykot>
- [19] Jörg Keller, C. Seifried, The present status of obsidian source identification in Anatolia and the Near East, Pact 25-4, 58-87.
- [20] M.-C. Cauvin, A. Gourgaud, B. Gratuze, J.-L. Poidevin, G. Poupeau, Editors Synthèse sur l'obsidienne au Proche-Orient: du Volcan a l'outil (geologie, Geochimie, datation, archeologie), BAR Int. Series, Oxford. Tempus Reparatum, (*no prelo*).

- [21] Bellot-Gurlet L., Bigazzi G., Poupeau G., Yegingil Z., Provenance studies of obsidian artifacts in Anatolia using the fission-track dating method: An Overview, (*no prelo*) .
- [22] P. Martinetto, Sur la provenance de l'obsidienne de quelques sites archeologiques des IX^{ième} et VIII^{ième} millenaires BP de la haute vallee de l'euphrate, Université Michel de Montaigne (1996) 8-9.

CAPÍTULO IV

CARACTERIZAÇÃO DE OBSIDIANAS DAS ILHAS MEDITERRÂNEAS POR ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER E ESR: RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo apresentaremos os resultados e discussão da caracterização das amostras de obsidiana das ilhas Mediterrâneas, obtidos por espectroscopia Mössbauer e ressonância de spin eletrônico, descrevendo passo a passo a metodologia proposta para classificar e agrupar amostras de obsidiana com a finalidade de identificar sua proveniência.

Para este estudo foram escolhidas amostras de obsidiana de depósitos e afloramentos localizados em quatro ilhas no mar Mediterrâneo (Lipari, Palmarola, Sardenha e Pantelleria), assim como obsidianas da Turquia cujos resultados discutiremos no Capítulo V. As amostras foram fornecidas pelo Prof. Gerard Poupeau, do Grupo de Geofísica Nuclear do Instituto Dolomieu da Universidade Joseph Fourier em Grenoble - França, e pelo Prof. Giulio Bigazzi do Instituto de Geocronologia e Geoquímica Isotópica da Universidade de Pisa - Itália, após terem sido caracterizadas por PIXE e traços de fissão (TF), nos respectivos laboratórios. No caso dos objetos arqueológicos, com base nessa caracterização atribuiu-se-lhes a proveniência.

Este capítulo será dividido em duas partes, nas quais abordamos separadamente os resultados obtidos por cada uma das técnicas utilizadas. Iniciamos a primeira parte (parte A) apresentando os resultados obtidos do estudo por espectroscopia Mössbauer das obsidianas coletadas nos afloramentos e depósitos naturais, que chamaremos *amostras geológicas*, para diferenciá-las das amostras obtidas de escavações arqueológicas, artefatos. Os espectros obtidos das amostras geológicas serão analisados e interpretados, procurando-se após identificar os parâmetros mais adequados para classificar e agrupar as amostras. Com essa finalidade correlacionaremos o deslocamento isomérico e o desdobramento quadrupolar das

espécies paramagnéticas, concluindo a seção com a aplicação de técnicas estatísticas de agrupamento utilizando como dados os parâmetros obtidos por espectroscopia Mössbauer.

Na seção seguinte acrescentamos ao universo de amostras geológicas, trinta e dois *objetos arqueológicos* (artefatos) feitos de obsidiana, cuja proveniência foi determinada previamente através da idade calculada por traços de fissão [1, 2]. Aplicando ao conjunto total (amostras geológicas e objetos arqueológicos) a mesma metodologia usada sobre as amostras geológicas, compararemos os parâmetros Mössbauer dos objetos arqueológicos com os das amostras geológicas, correlacionando o deslocamento isomérico com o desdobramento quadrupolar de cada espécie paramagnética. Usando as técnicas estatísticas de agrupamento introduzidas no Capítulo II classificaremos e agruparemos os objetos arqueológicos. Os resultados obtidos da classificação e agrupamento dos objetos arqueológicos serão comparados com a proveniência a eles atribuída por traços de fissão e testados utilizando a análise de discriminantes.

A metodologia proposta será testada analisando um grupo de oito *objetos arqueológicos de obsidiana* encontrados nas ilhas de Lipari e Filicudi, cuja proveniência não foi estabelecida anteriormente por outros métodos.

A seguir iniciaremos a segunda parte do capítulo (parte B) estudando por ressonância de spin eletrônico as amostras geológicas e os objetos de obsidiana de proveniência conhecida. Analisando os espectros obtidos entre 77 K e 4,2 K procuraremos identificar algumas das espécies paramagnéticas e fases magnéticas responsáveis pelas ressonâncias observadas, através de parâmetros tais como fatores g, larguras de linha e comportamento dos sinais em função da temperatura. Posteriormente buscaremos estabelecer critérios de *semelhança/dessemelhança* entre os espectros que possam ser úteis na identificação de obsidianas de origem comum, pesquisando a possibilidade de distinguir amostras provenientes de fontes diferentes através dos espectros de ESR e procurando determinar até que ponto são semelhantes os espectros de obsidianas provenientes da mesma região.

Os critérios de *semelhança/dessemelhança* serão aplicados na análise dos oito objetos de obsidiana de origem desconhecida para procurar vinculá-los, testando a potencialidade do uso da ESR na identificação de amostras provenientes de uma dada região.

IV.A CARACTERIZAÇÃO POR ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER

Para realizar as medidas de espectroscopia Mössbauer todas as amostras foram pulverizadas em gral de ágata, pesadas em alíquotas de 250 mg e colocadas em porta amostras de acrílico de 15 mm de diâmetro. As medidas foram feitas à temperatura ambiente (TA), em geometria de transmissão e em intervalo de alta velocidade (velocidade máxima ~13 mm/s), com a finalidade de observar a presença de alguma componente magnética. Algumas amostras foram medidas também à temperatura de hélio líquido (4,2 K) para determinar a presença de partículas magnéticas muito finas, com comportamento superparamagnético.

Os ajustes foram feitos usando o programa Normos Mössbauer Fitting Program versão 1992 [3], considerando na maioria dos casos três sítios: um dubleto de Fe^{2+} , que chamaremos espécie A ou $\text{Fe}^{2+}(\text{A})$, com deslocamento isomérico e desdobramento quadrupolar maiores, outro dubleto de Fe^{2+} , que chamaremos espécie B ou $\text{Fe}^{2+}(\text{B})$, com deslocamento isomérico e desdobramento quadrupolar menores e um dubleto de Fe^{3+} que só foi considerado no ajuste quando sua área relativa foi igual ou maior a 5 %. Nos espectros com desdobramento magnético evidente, considerou-se também a contribuição de uma fração magneticamente ordenada (M_1 e M_2).

IV.A.1. Estudo de amostras geológicas

Lipari

Da ilha de Lipari foram estudadas amostras geológicas de quatro afloramentos diferentes: **Lipari 81/4**, **Forgia Vecchia**, **Rocche Rosse** e **Gabelotto Basso**. Os espectros Mössbauer, medidos à TA apresentaram apenas interação quadrupolar elétrica, exibindo um espectro largo e assimétrico com absorção relativa em torno de 1,5 %, como mostra a Figura IV.A.1.

Os espectros, semelhantes aos obtidos por Regnard et al. [4] e Bart et al. [5], foram ajustados usando dois dubletos quadrupolares simétricos de Fe^{2+} , espécies A e B, e um sítio de Fe^{3+} . A largura de linha das espécies Fe^{2+} está em torno de 0,60 mm/s entanto que os valores

menores que 0,40 mm/s obtidos para os íons Fe^{3+} sugerem sítios cuja coordenação, simetria e distância Fe-O estão melhor definidas. Os parâmetros hiperfinos de ajuste dos espectros estão listados a seguir, na Tabela IV.A.1.

Os valores de deslocamento isomérico das espécies A e B indicam que os íons de Fe estão numa configuração eletrônica de spin alto ($S=2$). O valor de desdobramento quadrupolar em torno de 2 mm/s indicaria que provavelmente a coordenação é octaédrica [5, 6].

O Fe^{3+} apresenta valores de desdobramento quadrupolar na faixa de 0,40 a 0,70 mm/s e o IS menor que 0,10 mm/s indicaria coordenação tetraedral, sugerindo que os íons poderiam estar na estrutura do vidro ocupando provavelmente o lugar do silício.

Na amostra de Rocche Rosse, observamos que o Fe^{3+} apresenta valor de deslocamento isomérico maior que as outras amostras, podendo neste caso se tratar de Fe^{3+} em coordenação maior que quatro [6].

Devido ao aspecto não homogêneo da obsidiana de Gabellotto Basso, que misturado ao vidro apresenta inclusões cinzentas semelhantes à pedra pomes, e à observação feita pelos arqueólogos de que os homens primitivos escolhiam o material para fazer suas ferramentas, estudamos duas alíquotas dessa obsidiana. A alíquota chamada Gabellotto Basso, cujo espectro pode ser visto na Figura IV.A.1, foi preparada moendo só a parte vítrea após retirar à lupa as inclusões cinzentas; a alíquota Gabellotto Basso (2) foi preparada da amostra total, sem separação. Na Tabela IV.A.1 observamos que a heterogeneidade da amostra se reflete nos valores diferentes dos parâmetros hiperfinos de ambas alíquotas.

As amostras da ilha de Lipari medidas a 4,2 K apresentam espectros similares aos obtidos à TA, superpostos a uma pequena contribuição magnética mal resolvida, devida provavelmente à presença de partículas superparamagnéticas de magnetita e/ou hematita, que é mais acentuada nas amostras de Gabellotto Basso e Rocche Rosse (Figura IV.A.2). Os parâmetros hiperfinos correspondentes aparecem listados na Tabela IV.A.2.

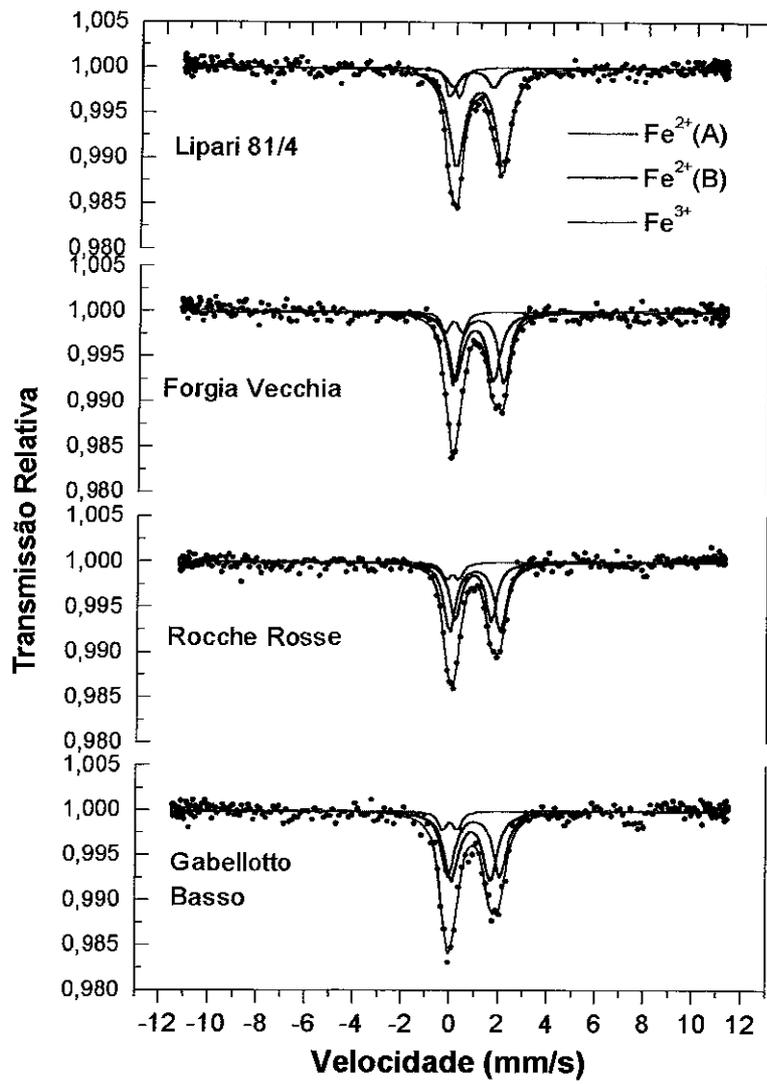


Figura IV.A.1.- Espectros Mössbauer das amostras da ilha de Lipari, medidos à TA.

AMOSTRA	Fe ⁺² (A)				Fe ⁺² (B)				Fe ⁺³				Fe ² /Fe ³
	IS mm/s	QS mm/s	Γ mm/s	A %	IS mm/s	QS mm/s	Γ mm/s	A %	IS mm/s	QS mm/s	Γ mm/s	A %	
Lipari 81/4	1,08	1,95	0,74	78	0,80	1,67	0,59	12	0,03	0,42	0,29	9	9
Forgia Vecchia	1,11	2,10	0,52	43	0,94	1,59	0,64	48	0,07	0,70	0,37	9	10
Rocche Rosse	1,04	2,15	0,56	51	0,98	1,51	0,54	43	0,33	0,50	0,40	6	15
Gabellotto Basso	1,10	2,15	0,65	44	0,96	1,62	0,70	48	0,09	0,61	0,40	7	13
Gabellotto Basso (2)	1,03	1,95	0,60	72	0,89	1,22	0,54	19	0,10	0,47	0,33	9	10

Tabela IV.A.1.- Parâmetros hiperfinos de ajuste das amostras de Lipari à TA. IS = Deslocamento isomérico em relação ao Fe metálico ± 0,02 (mm/s), QS = Desdobramento quadrupolar ± 0,02 (mm/s), Γ = Largura de linha à meia altura ± 0,08 (mm/s), A = Área Relativa ± 5 (%).

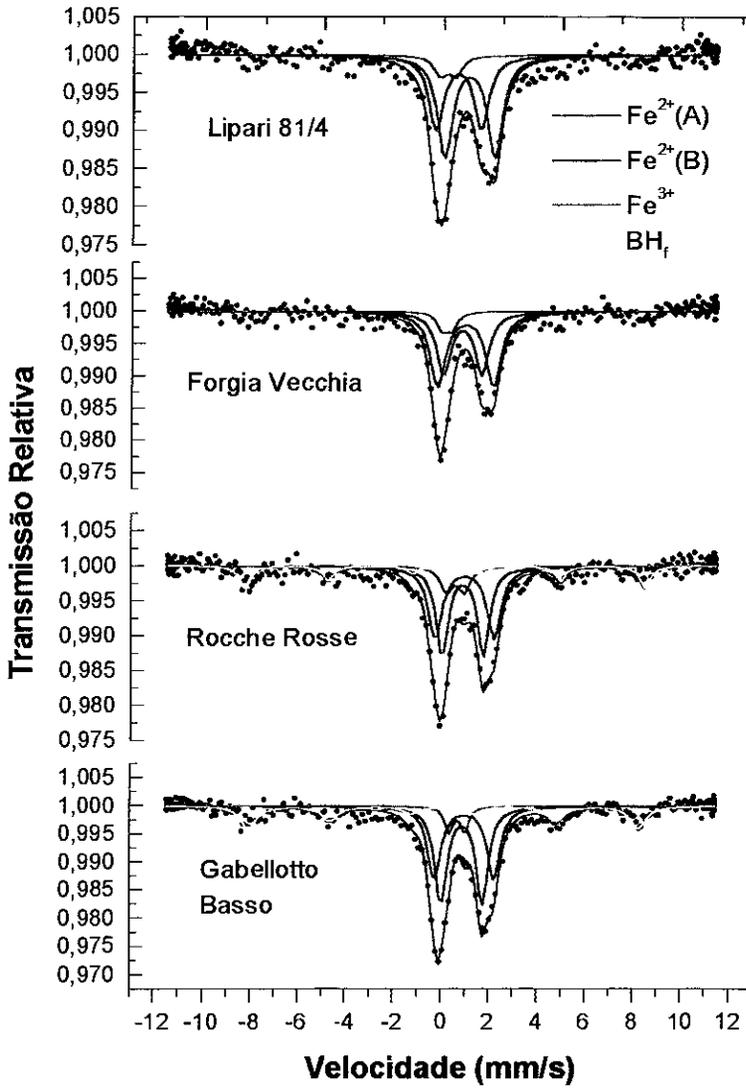


Figura IV.A.2.- Espectros Mössbauer das amostras da ilha de Lipari, medidos a 4,2 K.

AMOSTRA	Fe ⁺² (A)				Fe ⁺² (B)				Fe ⁺³				Fe ² /Fe ³
	IS mm/s	QS mm/s	Γ mm/s	A %	IS mm/s	QS mm/s	Γ mm/s	A %	IS mm/s	QS mm/s	Γ mm/s	A %	
Lipari 81/4	1,19	2,11	0,75	53	0,71	1,90	0,75	38	0,26	0,65	0,65	9	10
Forgia Vecchia	1,06	2,34	0,75	52	0,93	1,62	0,70	40	0,26	0,40	0,50	8	11
Rocche Rosse	1,06	2,47	0,70	36	0,98	1,74	0,60	38	0,66	0,74	0,60	10	7
Gabellotto Basso	1,09	2,49	0,65	31	0,98	1,73	0,60	38	0,77	0,65	0,40	7	10

AMOSTRA	M			
	IS mm/s	BH _r T	Γ mm/s	A %
Lipari 81/4	-	-	-	-
Forgia Vecchia	-	-	-	-
Rocche Rosse	0,20	52,0	0,50	16,0
Gabellotto Basso	0,19	50,5	0,80	23

Tabela IV.A.2.- Parâmetros hiperfinos de ajuste das amostras de Lipari à 4.2K. IS = Deslocamento isomérico em relação ao Fe metálico $\pm 0,02$ (mm/s), QS = Desdobramento quadrupolar $\pm 0,02$ (mm/s), Γ = Largura de linha à meia altura $\pm 0,08$ (mm/s), A = Área Relativa ± 5 (%), BH_r = Campo magnético hiperfino $\pm 0,5$ (T).

Pantelleria

Devido ao alto teor de ferro (maior que 6 % calculado como Fe_2O_3 , vide Apêndice D) as amostras da ilha de Pantelleria apresentam espectros Mössbauer bastante intensos com absorção relativa entre 8 % e 10 %, como mostra a Figura IV.A.3. Os espectros à TA estão constituídos por dubletos quadrupolares, assimétricos e largos onde a contribuição do Fe^{3+} pode ser identificada com maior facilidade que nas amostras de Lipari, não se observando contribuição de fases magnéticas. Na Tabela IV.A.3 estão listados os parâmetros Mössbauer obtidos do ajuste dos espectros com dois dubletos de Fe^{2+} (espécies A e B) e um dubleto de Fe^{3+} .

O Fe^{3+} apresenta parâmetros hiperfinos similares aos observados em minerais onde os íons estão em sítios que corresponderiam à coordenação octaédrica, sugerindo ocupação de sítios intersticiais [6].

Na amostra de Fossa della Pernice os valores de desdobramento quadrupolar são maiores, e as larguras de linha menores que nas amostras de Balata dei Turchi, possivelmente devido ao maior grau de cristalinidade desta amostra.

As populações relativas das espécies de Fe^{2+} (A e B), estão na relação aproximada de 2:1 em todas as amostras, e a relação $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ com valores ~ 3 é a menor encontrada entre as amostras estudadas. Espectros semelhantes foram obtidos por G. Longworth e S. Warren [7] de amostras de obsidiana de Pantelleria e embora eles ajustaram considerando somente um sítio de Fe^{2+} com largura de linha maior e um de Fe^{3+} , os parâmetros hiperfinos (IS e QS) e a relação de áreas que encontraram são semelhantes aos que obtivemos. O Fe^{3+} em coordenação octaédrica e a relação de $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+} \sim 3$ foram observadas em outras obsidianas peralcalinas [8].

As obsidianas de Pantelleria não apresentam fases magneticamente ordenadas à TA; mas a 4,2 K a amostra Fossa della Pernice apresenta um espectro complexo cujo melhor ajuste foi obtido utilizando-se o programa Normos Mössbauer Fitting Program com distribuição de campos [3], identificando-se uma contribuição magnética da ordem de 80 % com um campo médio de ~ 24 T superposta à contribuição paramagnética dos dubletos de Fe^{2+} , já observados à TA.

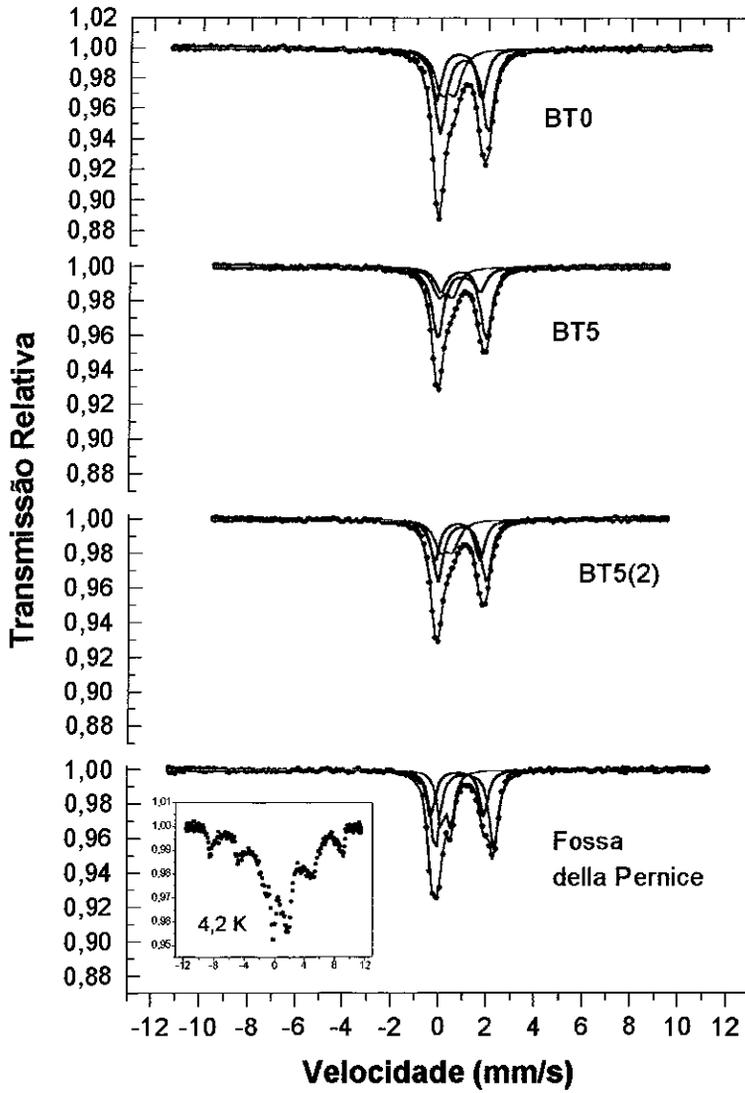


Figura IV.A.3.- Espectros Mössbauer das amostras da ilha de Pantelleria, medidos à TA. No destaque, espectro de Fossa della Pernice obtido a 4,2 K.

AMOSTRA	Fe ⁺² (A)				Fe ⁺² (B)				Fe ⁺³				Fe ² /Fe ³
	IS mm/s	QS mm/s	Γ mm/s	A %	IS mm/s	QS mm/s	Γ mm/s	A %	IS mm/s	QS mm/s	Γ mm/s	A %	
BT0	1,06	2,01	0,57	48	0,84	1,89	0,49	25	0,37	0,55	0,66	26	3
BT5	1,05	2,02	0,53	47	0,85	1,89	0,48	28	0,39	0,50	0,66	25	3
BT5 (2)	1,04	2,03	0,52	48	0,85	1,85	0,48	28	0,40	0,43	0,61	23	3
Fossa della Pernice	1,21	2,44	0,44	48	0,91	2,22	0,40	26	0,43	0,43	0,35	25	3

Tabela IV.A.3.- Parâmetros hiperfinos de ajuste das amostras de Pantelleria à TA. IS = Deslocamento isomérico em relação ao Fe metálico $\pm 0,02$ (mm/s), QS = Desdobramento quadrupolar $\pm 0,02$ (mm/s), Γ = Largura de linha à meia altura $\pm 0,08$ (mm/s), A = Área Relativa ± 5 (%).

Sardenha

Observando as amostras geológicas de obsidiana do complexo vulcânico Monte Arci, vemos que estas exibem características morfológicas diferentes; a Arci URS é enfumaçada em suaves tons de marrom, quase transparente e vítrea; a Arci 6/81 é quase preta, translúcida somente nas bordas de pouca espessura e com brilho ceráceo; enquanto as amostras Arci A3 e A36 são pretas, opacas e foscas. A separação das amostras pela aparência física adequa-se à classificação feita por G. Bigazzi et al. [9] com base no teor de U e nas características microscópicas observadas durante a caracterização por traços de fissão.

A Figura IV.A.4 mostra os espectros obtidos à TA das amostras Arci 6/81 e Arci URS que correspondem ao grupo denominado A por G. Bigazzi (ver capítulo III, p.68). A análise de Arci 6/81 foi feita com duas amostras fornecidas por laboratórios diferentes, Grenoble (Arci 6/81) e Pisa (Arci 6/81(2)). Os espectros são similares aos observados nas amostras de Lipari e Pantelleria, apresentando um dublete assimétrico e nenhuma contribuição magnética. A absorção relativa é da ordem de 1,5 %. Na Tabela IV.A.4 são apresentados os parâmetros hiperfinos obtidos do ajuste considerando três espécies, duas de Fe^{2+} e uma de Fe^{3+} , similarmente aos ajustes feitos nos espectros das amostras de Lipari e Pantelleria.

As espécies de Fe^{2+} (A e B) contribuem ao espectro total com áreas relativas aproximadamente iguais, sendo o desdobramento quadrupolar da espécie A maior que o observado nas amostras estudadas provenientes das outras ilhas mediterrâneas. O Fe^{3+} observado nestas amostras, contribuindo com aproximadamente 10 % da área total, encontraria-se em coordenação quatro, segundo o valor do deslocamento isomérico [6].

Sendo muito fraca a contribuição do Fe^{3+} no espectro da amostra Arci 6/81(2) não foi considerado no ajuste. Espectros de obsidiana transparente de Monte Arci com pequenos cristais de biotita, semelhante à obsidiana Arci tipo A, foram estudadas por Aramu et al. [10] e ajustadas usando somente dois dubletos de Fe^{2+} com parâmetros hiperfinos similares aos apresentados na Tabela IV.A.4.

As amostras Arci A3, Arci A3(2) e Arci 36, cujos espectros obtidos à TA podem ser vistos na Figura IV.A.5, correspondem ao grupo B na classificação de Bigazzi (ver capítulo III, p. 68). Os espectros Arci A3 e Arci A3(2) correspondem a fornecidas pelos laboratórios de Grenoble e de Pisa, respectivamente.

Nestas amostras observa-se também à TA duas espécies de Fe^{2+} , mas os valores de desdobramento quadrupolar são menores que os encontrados nas amostras de tipo A, sugerindo menor distorção dos sítios. Observa-se também uma fase magneticamente ordenada, bem resolvida que foi ajustada com dois campos com parâmetros hiperfinos similares aos da magnetita e cuja contribuição à área total está entre 15 e 20 %, como mostra a Tabela IV.A.5.

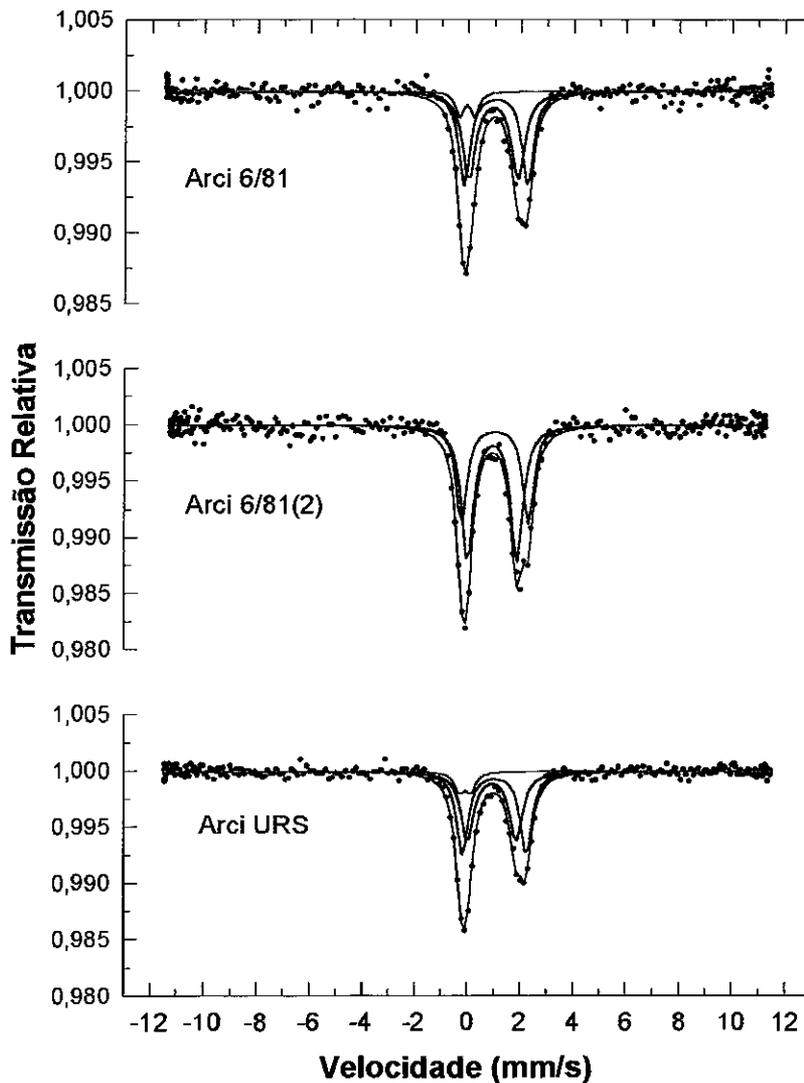


Figura IV.A.4.- Espectros Mössbauer das amostras tipo A do complexo vulcânico do Monte Arci na ilha de Sardenha, medidos à TA.

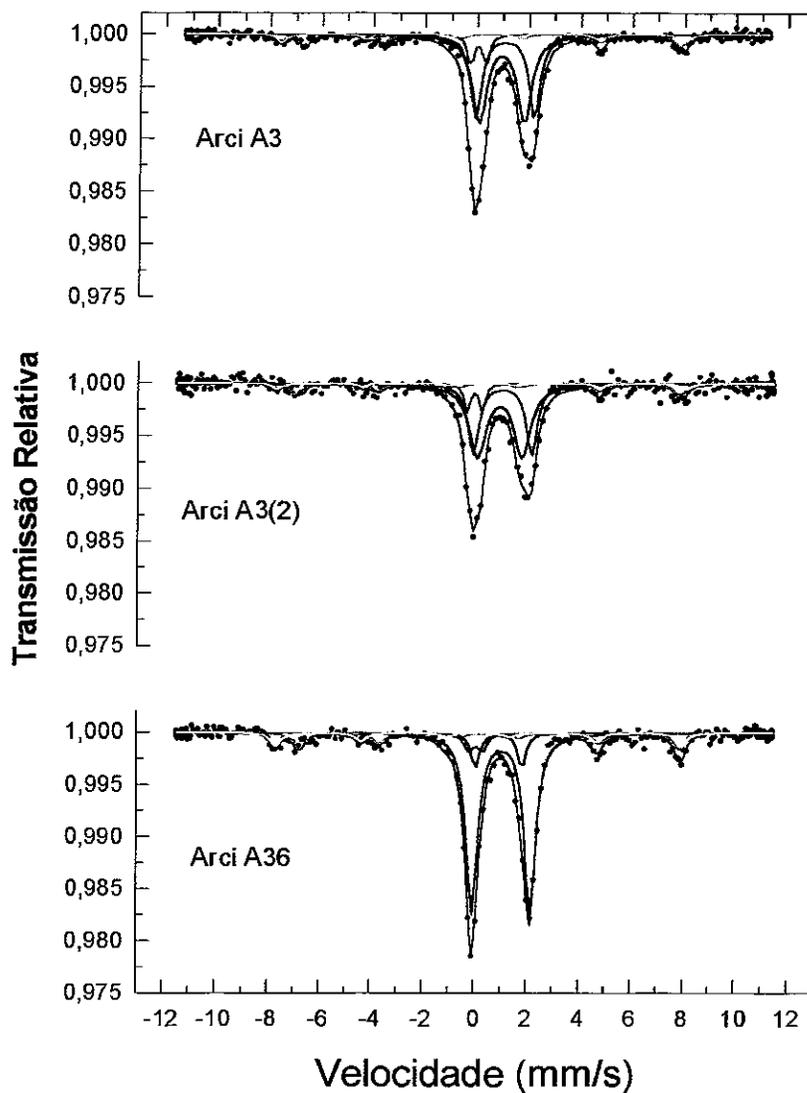


Figura IV.A.5.- Espectros Mössbauer das amostras tipo B do complexo vulcânico do Monte Arci na ilha de Sardenha, medidos à TA.

AMOSTRA	Fe ⁺² (A)				Fe ⁺² (B)				Fe ⁺³				Fe ² /Fe ³
	IS mm/s	QS mm/s	Γ mm/s	A %	IS mm/s	QS mm/s	Γ mm/s	A %	IS mm/s	QS mm/s	Γ mm/s	A %	
Arci 6/81	1,14	2,40	0,52	44	1,04	1,86	0,60	47	0,04	0,58	0,35	8	11
Arci 6/81 (2)	1,14	2,53	0,50	40	1,03	1,87	0,54	60	--	--	--	--	--
Arci URS	1,14	2,41	0,53	47	1,04	1,84	0,58	43	0,03	0,44	0,40	9	10

Tabela IV.A.4.- Parâmetros hiperfinos de ajuste das amostras de Sardenha (Monte Arci tipo A) à TA IS = Deslocamento isomérico em relação ao Fe metálico $\pm 0,02$ (mm/s), QS = Desdobramento quadrupolar $\pm 0,02$ (mm/s), Γ = Largura de linha à meia altura $\pm 0,08$ (mm/s), A = Área Relativa ± 5 (%).

AMOSTRA	Fe ⁺² (A)				Fe ⁺² (B)				Fe ⁺³				
	IS mm/s	QS mm/s	Γ mm/s	A %	IS mm/s	QS mm/s	Γ mm/s	A %	IS mm/s	QS mm/s	Γ mm/s	A %	Fe ² /Fe ³
M. Arci A3	1,16	2,26	0,50	33	1,03	1,75	0,66	45	0,12	0,58	0,28	7	11
M. Arci A3 (2)	1,14	2,25	0,49	31	1,03	1,73	0,76	48	0,06	0,57	0,25	6	13
M. Arci A36	1,15	2,25	0,52	65	1,05	1,80	0,37	9	0,17	0,52	0,42	5	15

AMOSTRA	M ₂				M ₁			
	IS mm/s	BH _r T	Γ mm/s	A %	IS mm/s	BH _r T	Γ mm/s	A %
M. Arci A3	0,65	45,0	0,54	10	0,31	48,3	0,40	5
M. Arci A3 (2)	0,58	45,7	0,54	11	0,30	48,8	0,40	4
M. Arci A36	0,68	45,4	0,56	12	0,26	48,4	0,45	8

Tabela IV.A.5.- Parâmetros hiperfinos de ajuste das amostras de Sardenha (Monte Arci tipo B) à TA. IS = Deslocamento isomérico em relação ao Fe metálico $\pm 0,02$ (mm/s), QS = Desdobramento quadrupolar $\pm 0,02$ (mm/s), Γ = Largura de linha à meia altura $\pm 0,08$ (mm/s), A = Área Relativa (%), BH_r = Campo magnético hiperfino ± 0.6 T.

Na Figura IV.A.6 vemos os espectros das amostras de Monte Arci medidas a 4,2 K e na Tabela IV.A.6 os parâmetros hiperfinos correspondentes, observa-se nas amostras do tipo B o aumento da intensidade da contribuição das fases magnéticas sugerindo um comportamento superparamagnético típico de partículas finas; já na amostra de tipo A (Arci 6/81) não há desdobramento magnético.

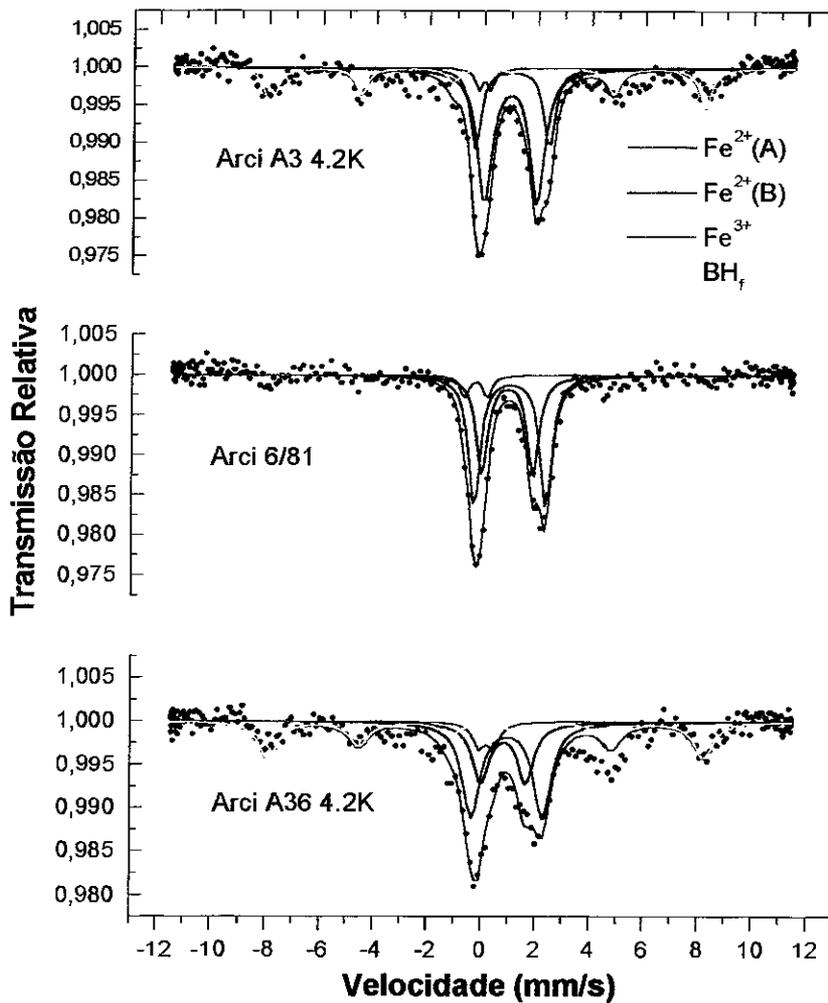


Figura IV.A.6.- Espectros Mössbauer das amostras do complexo vulcânico do Monte Arci na ilha de Sardenha, medidos a 4,2 K.

AMOSTRA	Fe ⁺² (A)				Fe ⁺² (B)				Fe ⁺³				
	IS mm/s	QS mm/s	Γ mm/s	A %	IS mm/s	QS mm/s	Γ mm/s	A %	IS mm/s	QS mm/s	Γ mm/s	A %	Fe ² /Fe ³
M. Arci A3	1,14	2,73	0,48	22	1,09	1,94	0,65	50	0,12	0,45	0,30	4	18
M. Arci A36	1,09	2,63	0,80	38	0,95	1,65	0,75	23	0,31	0,55	0,52	6	9
M. Arci 6/81	1,13	2,65	0,52	53	1,03	1,89	0,52	40	-0,14	0,84	0,36	6	15

AMOSTRA	M ₁		
	IS mm/s	BH _r T	A %
M. Arci A3	0,21	50,0	24
M. Arci A36	0,27	50,0	32
M. Arci 6/81	-	-	-

Tabela IV.A.6.- Parâmetros hiperfinos de ajuste das amostras de Monte Arci medidas à 4.2K. IS = Deslocamento isomérico em relação ao Fe metálico $\pm 0,02$ (mm/s), QS = Desdobramento quadrupolar $\pm 0,02$ (mm/s), Γ = Largura de linha à meia altura $\pm 0,08$ (mm/s), A = Área Relativa (%), BH_r = Campo magnético hiperfino ± 0.6 T.

Palmarola

A única amostra geológica da ilha de Palmarola que estudamos foi obtida do Monte Tramontana, seu espectro medido à TA (Figura IV.A.7) apresenta um dubleto assimétrico com absorção relativa da ordem de 1,5 % e uma contribuição magnética bem definida composta de dois sub-espectros que ocupam aproximadamente 35 % da área total.

Os parâmetros hiperfinos obtidos para a espécie de $\text{Fe}^{2+}(\text{A})$ (Tabela IV.A.7) indicam uma coordenação octaédrica distorcida [6]. O Fe^{3+} , que contribui ao espectro total com pouco mais que 5 % da área total, apresenta um valor de deslocamento isomérico correspondente à coordenação octaédrica. A fraca contribuição do Fe^{3+} nesta amostra sugere, que parte dele estaria formando fases magneticamente ordenadas, cujos campos magnéticos hiperfinos correspondem à magnetita. De acordo com estudos realizados por Kayani et al. [11] usando microscopia eletrônica e elétrons retro-espalhados esta amostra tem uma grau de cristalinidade maior em relação às de outras ilhas.

Nesta amostra originária de Palmarola não foi observado, como em amostras de outras ilhas medidas a 4,2 K, aumento significativo da contribuição relativa da parte magnética à área total, indicando que o tamanho médio das partículas magnéticas estaria acima de partículas superparamagnéticas. De acordo com a literatura [11] o grau elevado de cristalinidade desta amostra pode ser devido a fatores tais como processos lentos de resfriamento do material.

Da descrição dos espectros Mössbauer das amostras geológicas, estudadas à TA, e da interpretação dos parâmetros hiperfinos correspondentes vemos que existe semelhança entre amostras provenientes de uma mesma fonte ou de fontes localizadas na mesma ilha. A seguir, exploraremos a possibilidade de utilizar essa semelhança para identificar e agrupar amostras de origem comum.

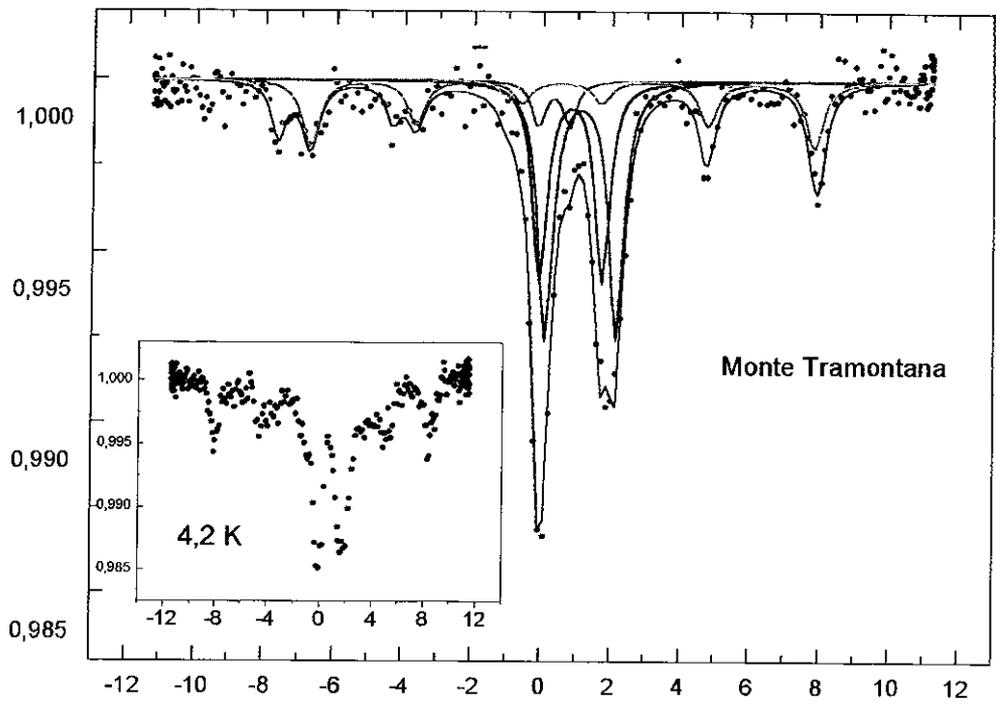


Figura V.A.7.- Espectros Mössbauer da amostra do Monte Tramontana na ilha de Palmarola, medido à TA. No destaque o espectro a 4,2 K.

TEMPERATURA	Fe ⁺² (A)				Fe ⁺² (B)				Fe ⁺³				
	IS mm/s	QS mm/s	Γ mm/s	A %	IS mm/s	QS mm/s	Γ mm/s	A %	IS mm/s	QS mm/s	Γ mm/s	A %	Fe ² /Fe ³
300 K	1,21	2,05	0,51	34	0,92	1,81	0,50	26	0,41	0,89	0,45	5	11

TEMPERATURA	M ₂				M ₁			
	IS mm/s	BH _r T	Γ mm/s	A %	IS mm/s	BH _r T	Γ mm/s	A %
300 K	0,65	45,1	0,60	21	0,29	48,4	0,50	14

Tabela IV.A.7.- Parâmetros hiperfinos de ajuste da amostra de Monte Tramontana à TA. IS = Deslocamento isomérico $\pm 0,02$ (mm/s) em relação ao Fe metálico, QS = Desdobramento Quadrupolar $\pm 0,02$ (mm/s), Γ = Largura de linha à meia altura $\pm 0,08$ (mm/s), A = Área Relativa ± 5 (%), BH_r= Campo magnético hiperfino $\pm 0,6$ T.

IV.A.1.1 Correlação entre os parâmetros hiperfinos

Na seção II.1.2 vimos que pequenas modificações do ambiente onde se localiza o íon de ferro podem ser detectadas através dos parâmetros hiperfinos (IS e QS) obtidos dos espectros Mössbauer. Vimos, também, que obsidias provenientes da mesma ilha e que podem ser produto da mesma câmara magmática, apresentam espectros similares. A semelhança entre parâmetros hiperfinos de obsidias da mesma proveniência, e sua eventual aplicação para classificar as amostras, será explorada a seguir em gráficos de duas variáveis onde correlacionamos o deslocamento isomérico (IS) e o desdobramento quadrupolar (QS) de cada um dos sítios ocupados pelos íons Fe^{2+} e Fe^{3+} .

Na Figura IV.A.8 pode ser vista a correlação entre o IS e o QS correspondentes ao sítio de Fe^{3+} das amostras geológicas.

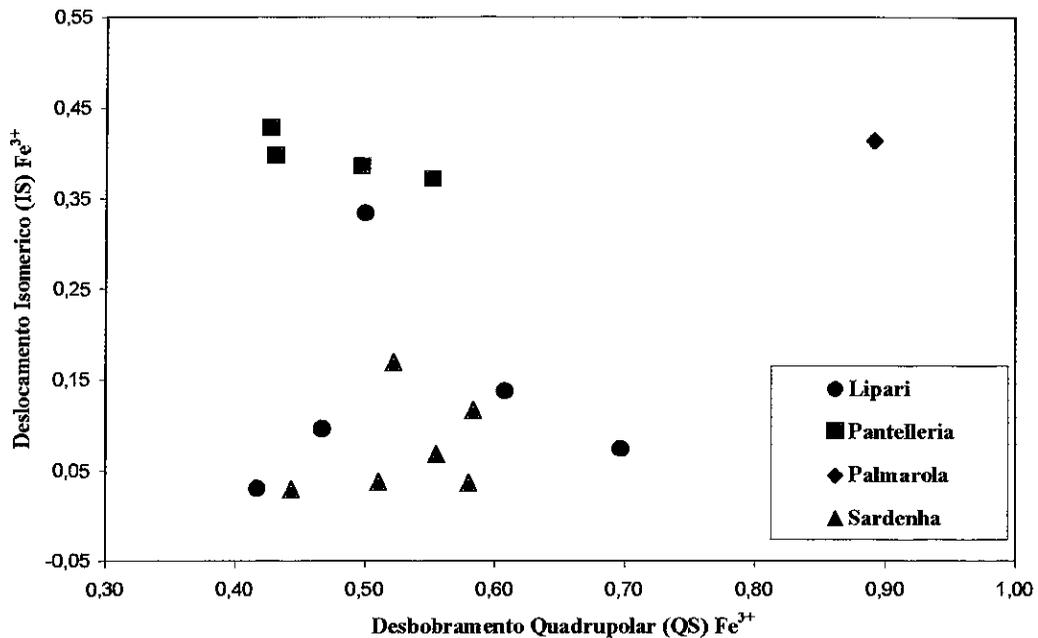


Figura IV.A.8.- Correlação entre o deslocamento isomérico (IS) e o desdobramento quadrupolar (QS) correspondentes a Fe^{3+} nas amostras geológicas das ilhas mediterrâneas.

Observa-se nesse gráfico que os pontos correspondentes às amostras de Lipari, exceto uma, e Sardenha que se encontram na região de valores de $IS < 0,17$ mm/s misturam-se num mesmo conjunto, enquanto os correspondentes às amostras de Pantelleria agrupam-se todos na região de valores de $IS > 0,35$ mm/s. Uma das amostras de Lipari (Rocche Rosse, $IS = 0,33$ mm/s) sai completamente fora, ficando na faixa de valores correspondentes ao conjunto de Pantelleria. O ponto da amostra de Palmarola, $QS > 0,90$ mm/s, afasta-se consideravelmente dos das outras ilhas.

Vemos então que a correlação entre IS e QS do Fe^{3+} poderia ser útil para distinguir as amostras de Pantelleria e Palmarola, mas não permite distinguir entre as amostras de Lipari e Sardenha.

Na Figura IV.A.9 podemos ver o resultado da comparação gráfica entre os parâmetros hiperfinos correspondentes ao Fe^{2+} no sítio A.

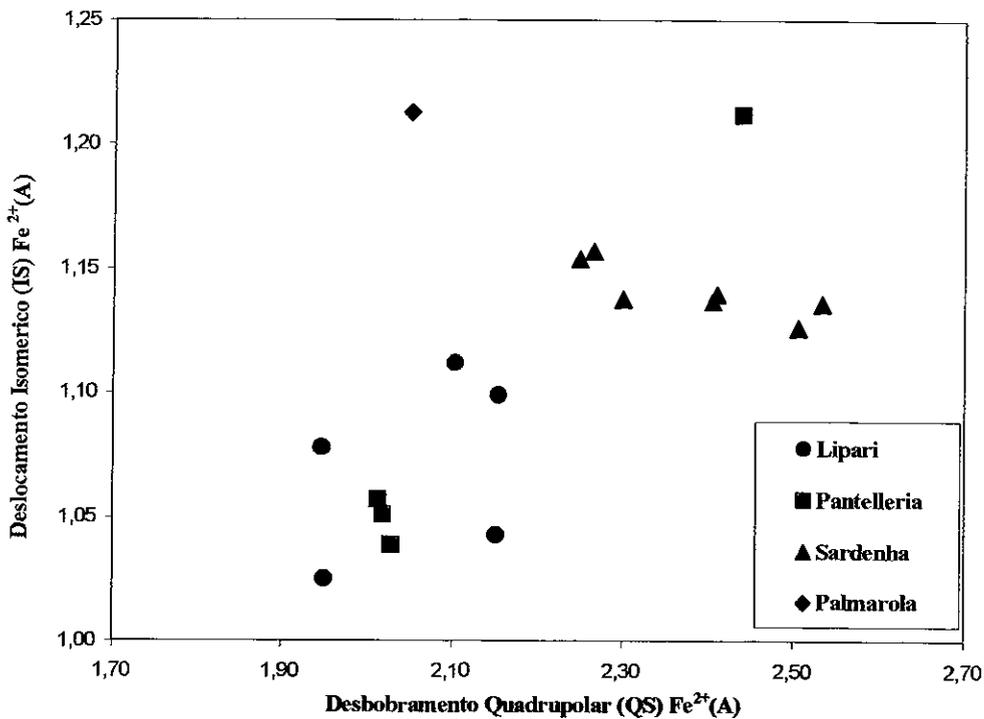


Figura IV.A.9.- Correlação entre o deslocamento isomérico (IS) e o desdobramento quadrupolar (QS) correspondentes a Fe^{2+} (espécie A) das amostras geológicas das ilhas mediterrâneas.

Neste caso, as amostras da Sardenha estão diferenciadas das de Lipari, agrupadas de forma tal que poderiam ser separadas em dois grupos de acordo com a classificação A e B proposta por G. Bigazzi [1]. Os pontos correspondentes às amostras pertencentes a Lipari se superpõem aos das amostras de Pantelleria, que formam um grupo compacto, do qual Fossa della Pernice (IS =1,21; QS =2,44 mm/s) é exceção. A amostra de Palmarola, com IS >1,21 mm/s, também fica afastada dos outros grupos.

A análise em relação ao Fe^{2+} (A) mostra ser possível diferenciar algumas amostras, mas o resultado obtido para Lipari e Pantelleria não é satisfatório.

Na Figura IV.A.10 apresentamos a correlação entre o IS e o QS correspondentes ao Fe^{2+} no sítio B, podendo-se observar que os pontos correspondentes a amostras provenientes de ilhas diferentes formam grupos sem superposição, mas bastante dispersos.

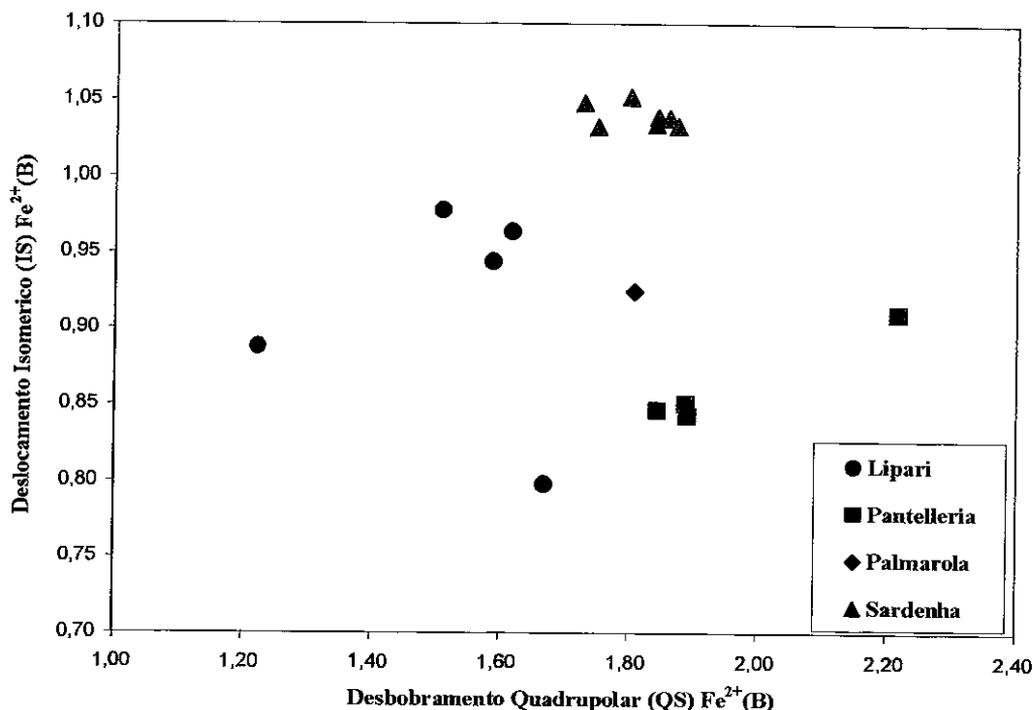


Figura IV.A. 10.- Correlação entre o deslocamento isomérico (IS) e o desdobramento quadrupolar (QS) correspondentes a Fe^{2+} (espécie B) das amostras geológicas das ilhas mediterrâneas.

Usando portanto os parâmetros hiperfinos do Fe^{2+} (B), vemos que apesar de não haver superposição de grupos correspondentes a fontes diferentes, persiste uma dispersão que dificulta a delimitação dos grupos sem ambigüidade.

Observando as Figuras IV.A.8 a IV.A.10 podemos dizer que a dispersão dos elementos que pertencem ao grupo correspondente a Lipari pode ser devida ao fato de tratar-se de amostras de formações diferentes, localizadas na mesma ilha. Dispersão semelhante pode ser observada nas amostras de Pantelleria, quando consideramos Fossa della Pernice no mesmo grupo que as amostras de Balata dei Turchi, tratando-se também neste caso, de amostras de fontes diferentes, localizadas na mesma ilha.

Entanto todas as amostras da Sardenha formam um grupo mais compacto, pois todas elas teriam uma proveniência comum que no caso é o Monte Arci. A amostra de Palmarola, embora nos três gráficos diferencia-se das amostras de outra ilhas, não nos permite obter conclusões pois trata-se de uma amostra única.

Assim, vemos que, projetando os pontos em espaços bi-dimensionais, é possível obter um agrupamento incipiente de amostras da mesma proveniência, mas com uma superposição e/ou dispersão considerável, que impedem a identificação dos grupos. Outra dificuldade que se apresenta é que a conformação dos grupos se altera dependendo da escolha dos parâmetros, Fe^{3+} , $Fe^{2+}(A)$ ou $Fe^{2+}(B)$, não sendo possível definir os grupos sem ambigüidade.

Estes resultados sugerem que os parâmetros Mössbauer podem ser utilizados na identificação de amostras provenientes da mesma ilha, mas torna-se necessária a aplicação de algum tipo de tratamento de dados que permita obter a separação dos grupos superpostos no plano. Uma possível solução ao problema das superposições observadas em duas dimensões é a análise simultânea da maior quantidade possível de parâmetros, que deve ser feita em espaços de dimensão maior que dois, como faremos a seguir.

IV.A.2.2. Tratamento dos parâmetros Mössbauer através da análise estatística de conglomerados

Vimos na seção anterior que usando os dados obtidos do ajuste dos espectros Mössbauer das amostras provenientes das ilhas mediterrâneas, em gráficos bi-dimensionais, não é possível classificá-las de maneira satisfatória. Entretanto estes gráficos são importantes porque permitem visualizar se há semelhanças entre os parâmetros hiperfinos das amostras que desejamos classificar. Os resultados obtidos correlacionando o deslocamento isomérico (IS) e o desdobramento quadrupolar (QS) do Fe^{3+} e Fe^{2+} sugerem que podemos evitar a superposição de grupos observada no plano trabalhando em espaços de dimensão maior, utilizando simultaneamente além dos parâmetros hiperfinos das três espécies paramagnéticas outros parâmetros como a relação $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ e a contribuição das espécies magnéticas.

Para classificar as amostras representadas por pontos em um espaço de dimensão oito usaremos como coordenadas o deslocamento isomérico e desdobramento quadrupolar do Fe^{3+} e do Fe^{2+} (espécies A e B), a relação $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ e a contribuição da fração magnética (normalizada em relação a um), e aplicaremos o método de Ward calculando distâncias euclidianas. No lugar da relação $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ apresentada nas tabelas anteriores, usamos a relação $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ para evitar o problema da divisão por zero nas amostras onde a contribuição do Fe^{3+} foi muito pequena ou zero. O resultado da análise feita no espaço de dimensão oito pode ser visto no dendograma da Figura IV.A.11.

No dendograma observamos que as amostras foram agrupadas na seguinte ordem:

- Um grupo formado pelas amostras de Pantelleria (Balata dei Turchi ou BT), ao que se adere a amostra Fossa della Pernice (FP).
- A amostra de Monte Tramontana (Palmarola), separada das amostras das outras ilhas.
- As amostras da Sardenha (Monte Arci) agrupadas num conjunto dividido em dois sub-grupos que correspondem aos tipos A e B de obsidiana de Monte Arci [1].
- E as amostras de Lipari, agrupadas todas num conjunto.

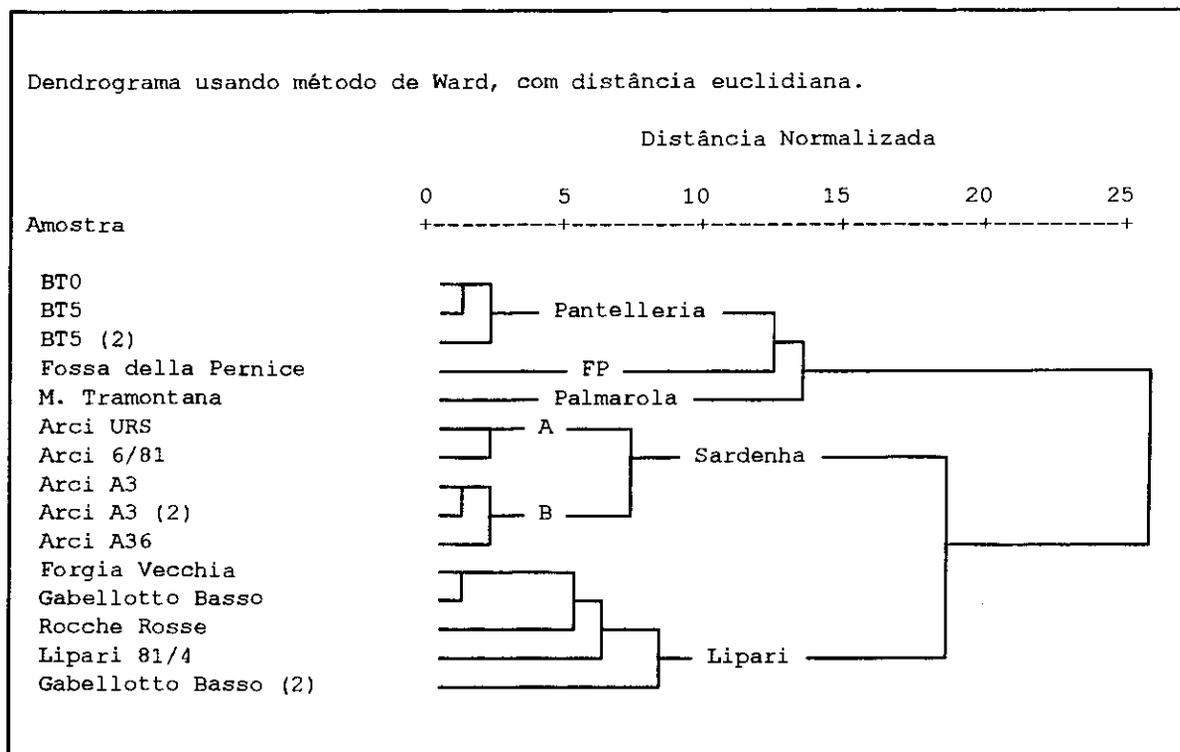


Figura IV.A.11.- Dendrograma obtido pelo método de Ward com distâncias usando o IS e o QS do Fe^{2+} (A e B) e do Fe^{3+} , a relação Fe^{3+}/Fe^{2+} e a contribuição da fração magnética das amostras geológicas das obsidiana indicadas do lado esquerdo do diagrama de blocos.

Observamos que as amostras foram classificadas em grupos correspondentes às regiões (ilhas) onde localizam-se as formações de obsidiana de onde foram tomadas as amostras. Mas dentro desta classificação é importante ressaltar a separação das amostras de Balata dei Turchi e Fossa della Pernice em Pantelleria, assim como a sub-divisão do grupo formado pelas amostras da Sardenha, pois isto mostra que aplicando este tipo de análise, não somente é possível agrupar as amostras de obsidiana em grupos que coincidem com a localização geográfica das fontes, mas classifica-las em sub-grupos que estão de acordo com os dados que temos sobre os afloramentos ou depósitos localizados dentro das regiões.

Com base nestes resultados, verificamos que através do tratamento estatístico dos parâmetros obtidos por espectroscopia Mössbauer é possível separar obsidiana de origem diferente, isto acontece quando usamos simultaneamente na análise de conglomerados os parâmetros hiperfinos das espécies paramagnéticas de Fe^{2+} (A e B) e Fe^{3+} , a relação Fe^{3+}/Fe^{2+} e a contribuição magnética.

A seguir aplicaremos o mesmo método de caracterização e classificação a trinta e dois objetos arqueológicos feitos de obsidiana, cuja origem foi determinada através da datação por

traços de fissão. Este estudo permitirá ampliar o universo de amostras e pôr à prova a metodologia de análise e tratamento de dados proposta para a aplicação da espectroscopia Mössbauer aos estudos de proveniência.

IV.A.2. Estudo de objetos arqueológicos

O conjunto de amostras que estudamos a seguir está constituído por objetos arqueológicos de obsidiana, recolhidos em escavações arqueológicas localizadas na Itália, cuja proveniência foi determinada através da idade do material, pela técnica de traços de fissão [3, 5, 6].

O estudo destas amostras, cujos nomes, proveniência atribuída e idade respectiva estão listados na Tabela IV.A.8, é importante para o desenvolvimento da nossa pesquisa por diversos motivos; em primeiro lugar, trata-se de um conjunto de trinta e dois objetos (ou restos de objetos) que vem aumentar consideravelmente o universo de amostras estudadas; em segundo lugar, estes objetos foram estudados e identificados por traços de fissão atribuindo-se-lhes uma proveniência com base na idade, isto nos permitirá comparar os resultados que obteremos do agrupamento das amostras, com os obtidos pela técnica de traços de fissão. Finalmente, o estudo de objetos arqueológicos de obsidiana nos permite caracterizar material obtido de depósitos que hoje podem estar inacessíveis aos geólogos, por estarem esgotados ou cobertos por produtos de vulcanismo recente, mas que é importante conhecer e classificar para poder eventualmente compará-los com objetos arqueológicos de origem desconhecida.

IV.A.2.1. Caracterização por espectroscopia Mössbauer

As amostras que estudaremos estão listadas na Tabela IV.A.8, junto às respectivas idades, calculadas usando traços de fissão e a ilha à qual foram atribuídas, com base nas idades calculadas das fontes geológicas; as amostras que aparecem sem idade foram datadas e tiveram proveniência atribuída, mas nós não tivemos acesso a essa informação.

A seguir analisaremos os espectros Mössbauer obtidos destas amostras, cujos espectros medidos à TA podem ser vistos nas Figuras IV.A.12 a IV.A.19, os parâmetros hiperfinos correspondentes encontram-se na Tabela IV.A.9.

Amostra	Idade (ka)	Fonte atribuída
1. Lampedusa - capanna L-1	122±24	Pantelleria (BT)
2. Villagio Mursia S-1	138±27	Pantelleria (BT)
3. Villagio Mursia S-2	128.5±25	Pantelleria (BT)
4. Pantelleria Mc-V-3	142±11	Pantelleria (BT)
5. Isolino II-135 (Vasi Bocca Quadrata)	295±54	Sardenha (Arci A)
6. Isolino .90-V-445 (Lagozza)	4070±410	Sardenha (Arci A)
7. Malandrone 6 MA	-	Sardenha (Arci A)
8. Mulino Moncione, Campo d'Elba 1	-	Sardenha (Arci A)
9. Maggi BC2-103	-	Sardenha (Arci A)
10. Santa Caterina Pitinuri 3	-	Sardenha (Arci A)
11. Grotta dell'Onda 1	-	Sardenha (Arci B)
12. Santa Caterina Pitinuri 4	-	Sardenha (Arci B)
13. La Marmotta 1570	-	Palmarola
14. La Marmotta 1712	-	Palmarola
15. La Marmotta '89 A VI	-	Palmarola
16. Carife, Cappitella E3 Str. 1	-	Palmarola
17. Carife, Cappitella SP B	-	Palmarola
18. Santo Stefano Ortucchio Rim. Clan.8	-	Palmarola
19. Isola del Giglio 1	-	Palmarola
20. Lipari Scavo S-1 (Nucleus)	10.5±2.8	Lipari
21. Filicudi 1	10.1±2.5	Lipari
22. Filicudi 3	11.2±3.0	Lipari
23. Catignano strutt. 5a - 1	10.9±4.5	Lipari
24. Serra d'Alto 1	9.6±2.8	Lipari
25. Serra d'Alto Tataranni 2	7.5±2.2	Lipari
26. Murgia Timone 2	7.2±2.2	Lipari
27. Murgecchia 3	7.6±2.3	Lipari
28. Isola del Giglio 2	-	Lipari
29. Trasano 1	-	Lipari
30. Blocchetto	-	Lipari
31. Santo Stefano Ortucchio PdF.L 28	-	Lipari
32. Carife, Cappitella SP A 2	-	Lipari

Tabela IV.A.8.- Objetos arqueológicos que foram caracterizados por espectroscopia Mössbauer.

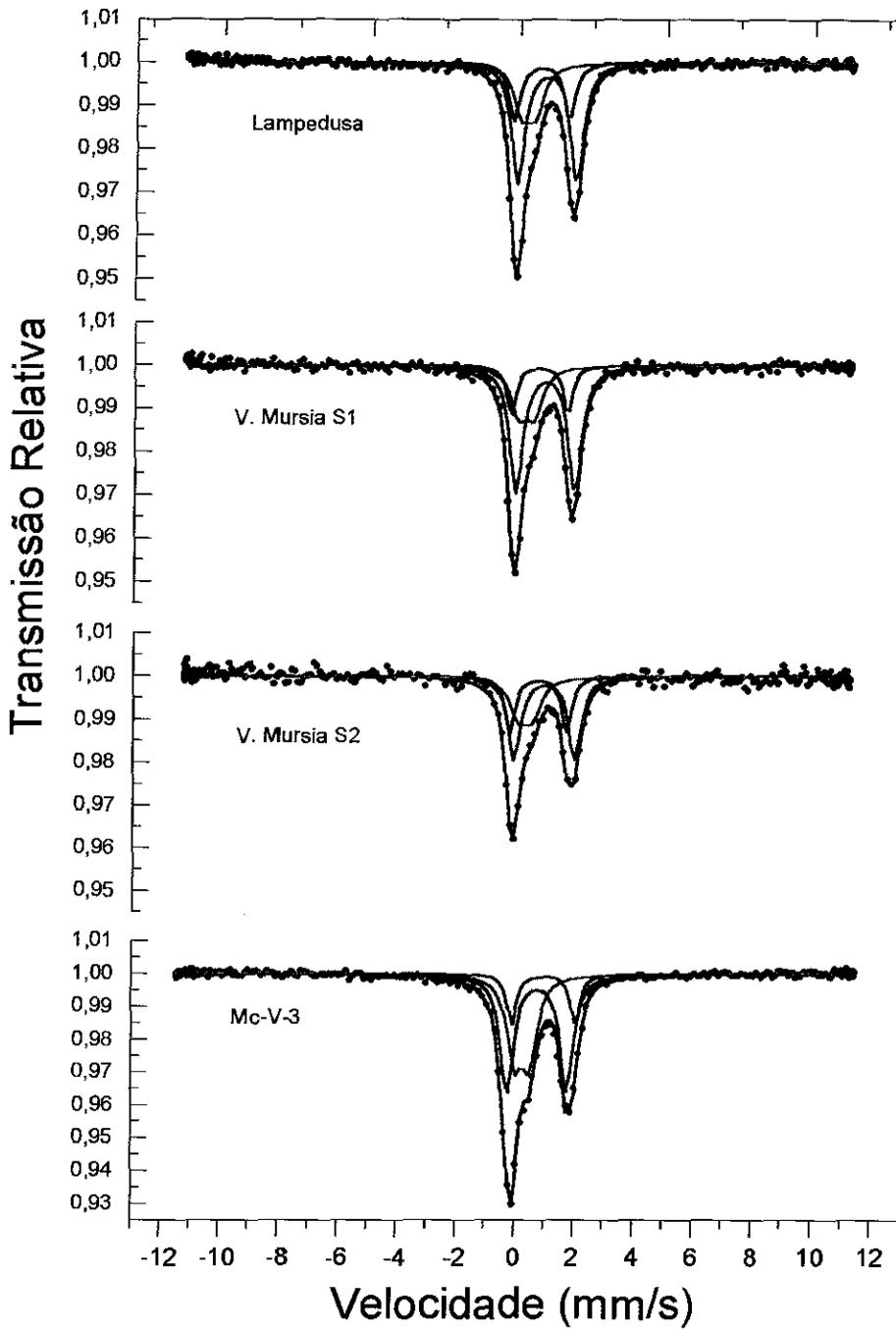


Figura IV.A. 12.- Espectros Mössbauer medidos à TA de objetos arqueológicos de obsidiana atribuídos a Pantelleria, por traços de fissão.

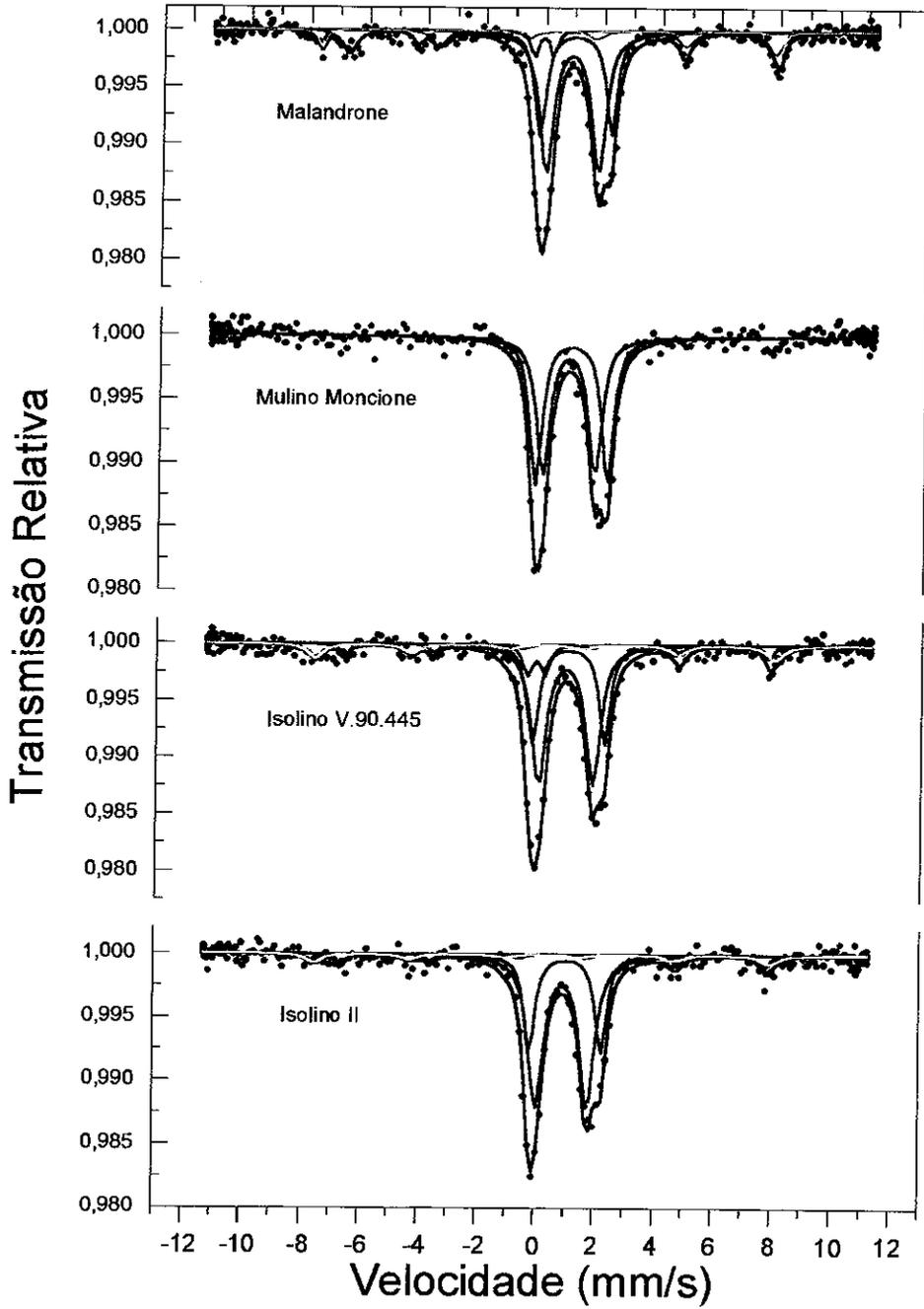


Figura IV.A. 13.- Espectros Mössbauer medidos à TA de objetos arqueológicos de obsidiana atribuídos a Sardenha, por traços de fissão.

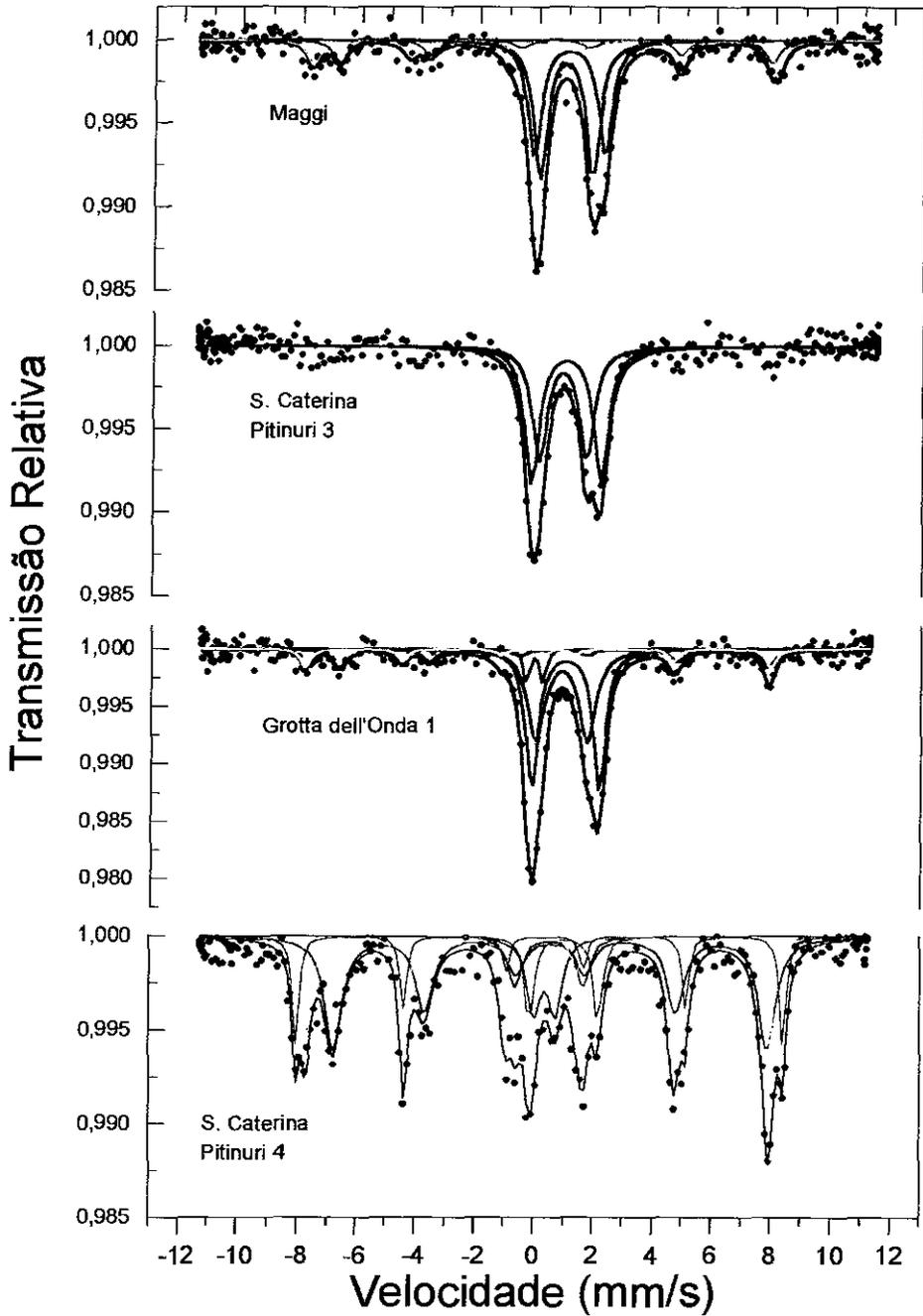


Figura IV.A. 14.- Espectros Mössbauer medidos à TA de objetos arqueológicos de obsidiana atribuídos a Sardenha por traços de fissão.

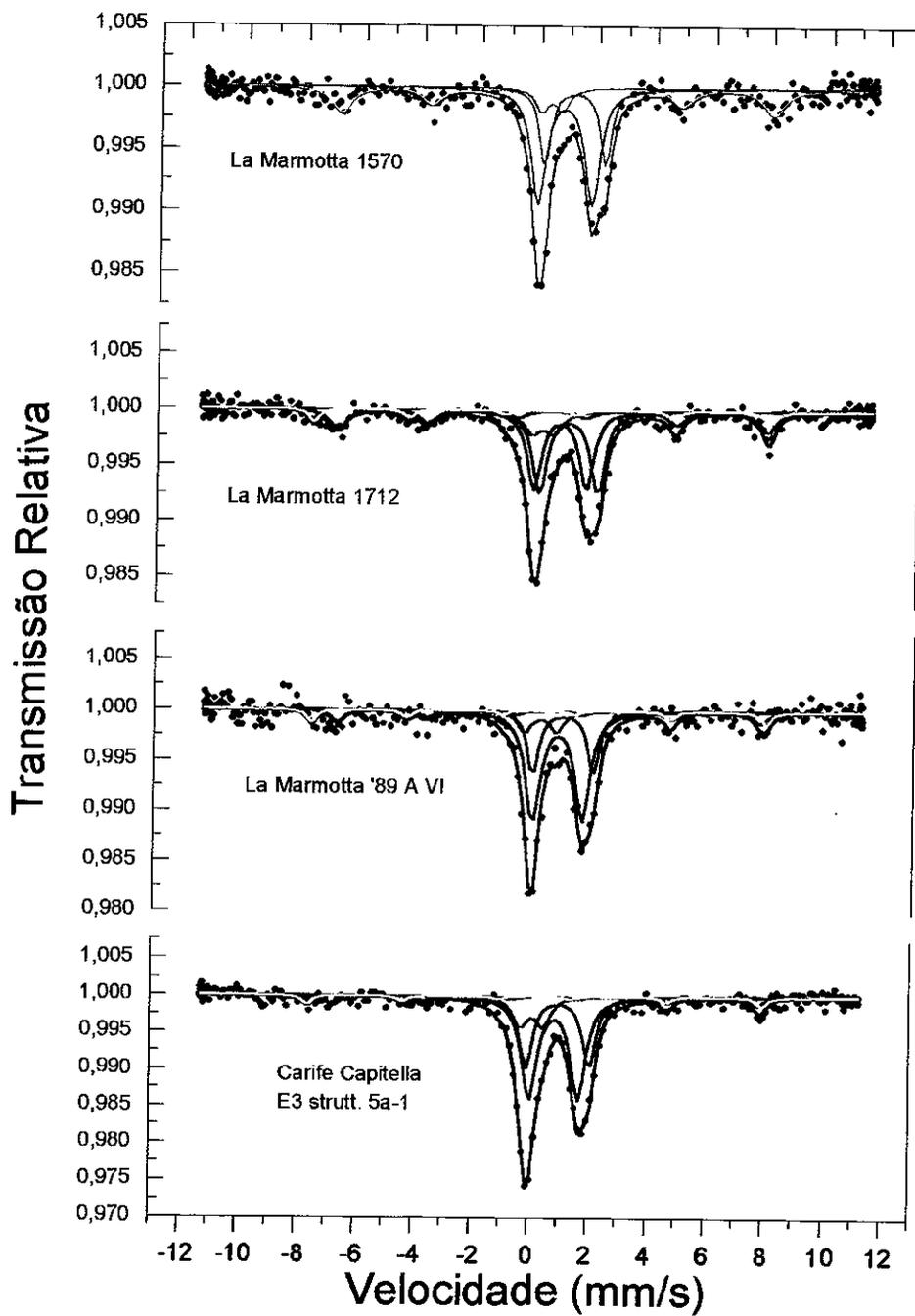


Figura IV.A. 15.- Espectros Mössbauer medidos à TA de objetos arqueológicos de obsidiana atribuídos a Palmarola por traços de fissão.

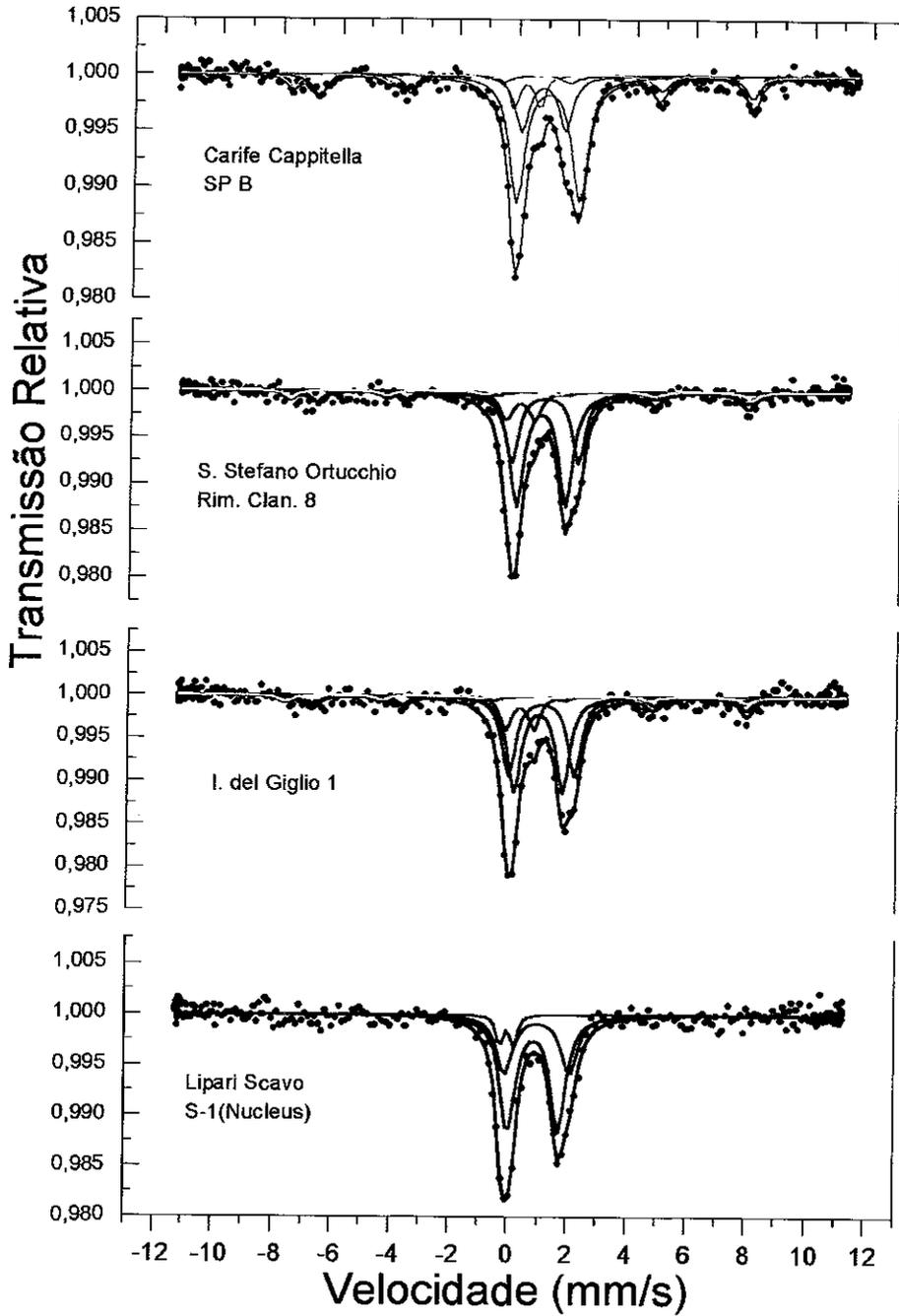


Figura IV.A. 16.- Espectros Mössbauer medidos à TA de objetos arqueológicos de obsidiana atribuídos a Palmarola e Lipari, por traços de fissão.

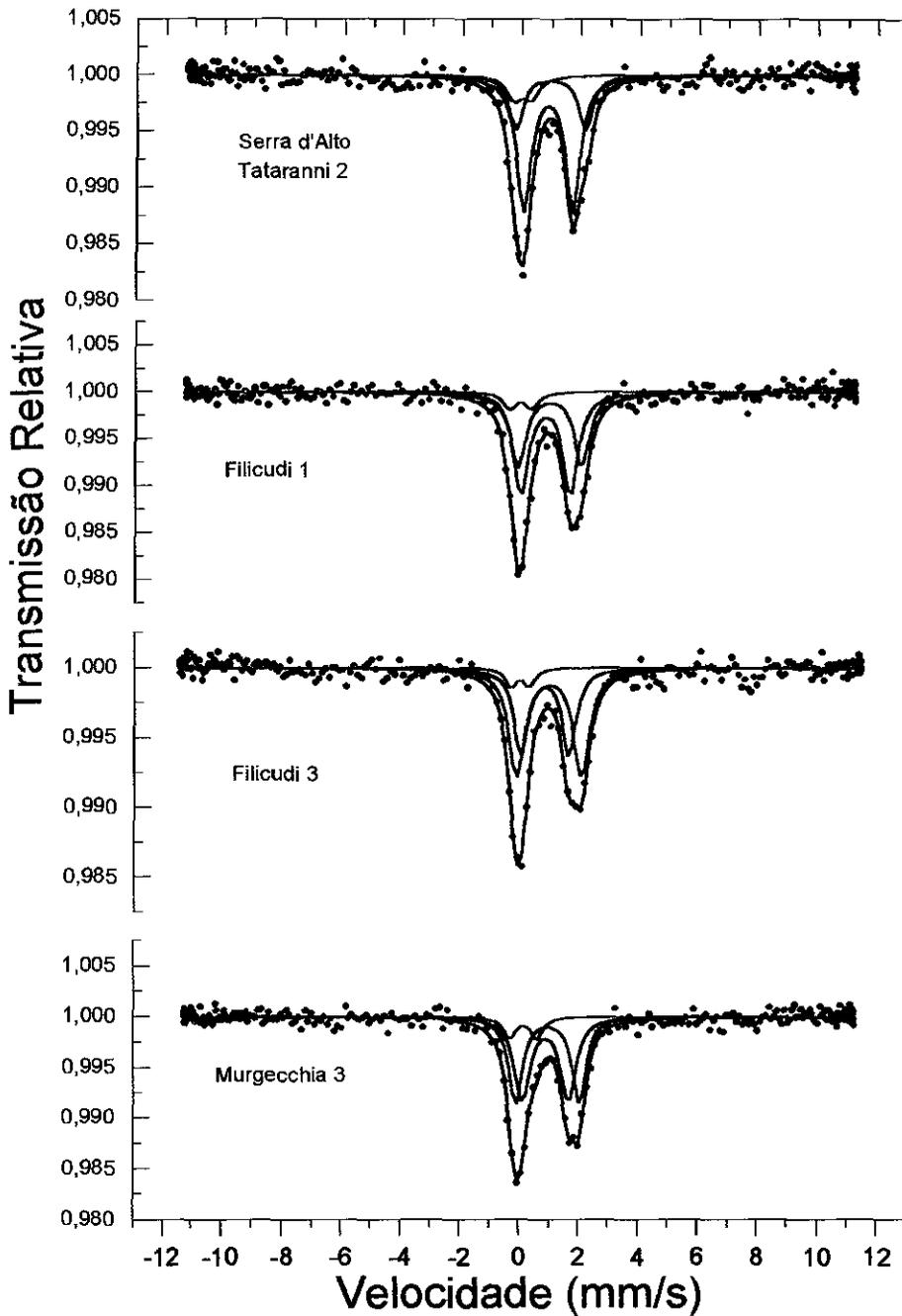


Figura IV.A. 17.- Espectros Mössbauer medidos à TA de objetos arqueológicos de obsidiana atribuídos a Lipari, por traços de fissão.

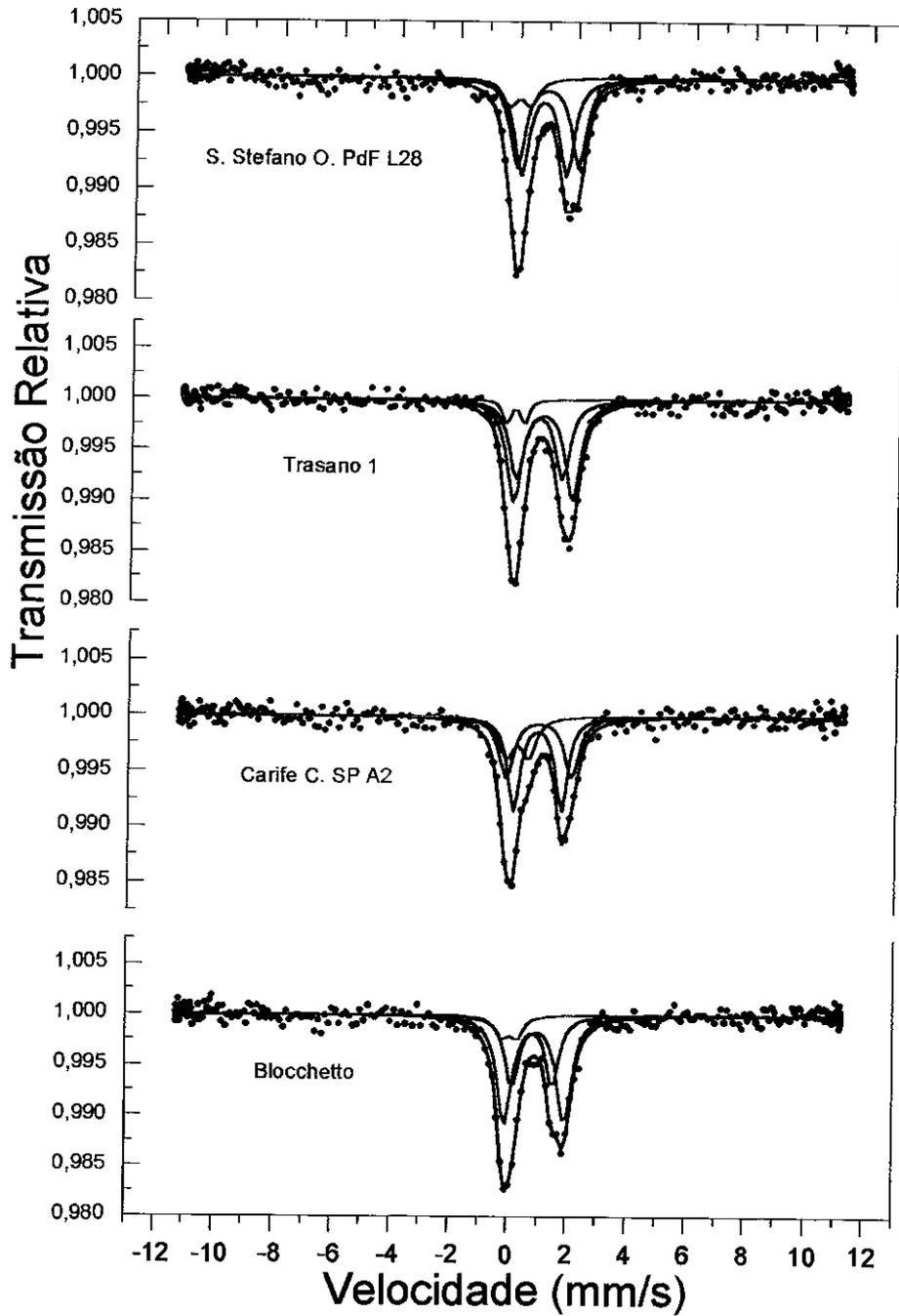


Figura IV.A. 18.- Espectros Mössbauer medidos à TA de objetos arqueológicos de obsidiana atribuídos a Lipari, por traços de fissão.

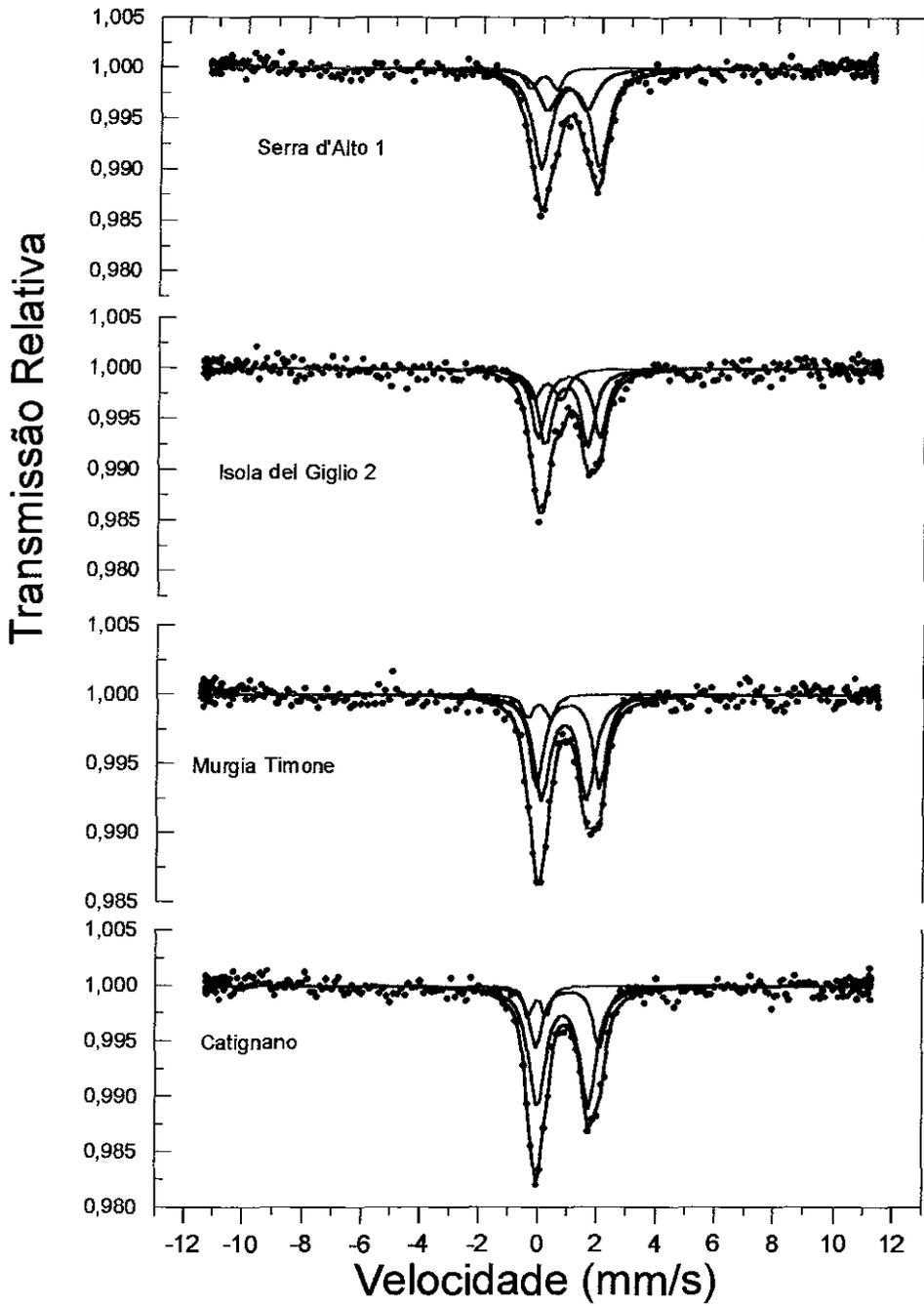


Figura IV.A. 19.- Espectros Mössbauer medidos à TA de objetos arqueológicos de obsidiana atribuídos a Lipari por traços de fissão.

AMOSTRA	Fe ⁺² (A)					Fe ⁺² (B)					Fe ⁺³										
	IS	QS	Γ	A		IS	QS	Γ	A		IS	QS	Γ	A		IS	QS	Γ	A	Fe ² /Fe ³	
	mm/s	mm/s	mm/s	%		mm/s	mm/s	mm/s	%		mm/s	mm/s	mm/s	%		mm/s	mm/s	mm/s	%		
Lipari Scavo S-1 (Nucleus)	1,10	2,19	0,65	32		0,97	1,71	0,61	60		0,07	0,46	0,26	7							13
Filicudi 1	1,11	2,14	0,61	39		0,96	1,65	0,63	54		0,11	0,72	0,51	7							13
Filicudi 3	1,11	2,18	0,65	55		0,97	1,60	0,57	39		0,12	0,60	0,41	6							16
Catignano strutt. 5a-1	1,15	2,15	0,50	26		0,97	1,74	0,65	65		0,10	0,60	0,31	8							11
Serra d'Alto 1	1,04	2,00	0,65	62		0,94	1,28	0,65	26		0,16	0,91	0,53	11							8
Serra d'Alto Tataranni 2	1,09	2,34	0,56	24		1,00	1,65	0,60	64		0,13	0,58	0,60	11							8
Murgia Timone 2	1,09	2,16	0,54	40		0,96	1,55	0,63	52		0,08	0,76	0,41	7							13
Murgecchia 3	1,08	2,14	0,54	43		1,00	1,56	0,61	47		0,27	0,91	0,48	10							9
Isoia del Giglio 2	1,06	2,11	0,54	36		0,97	1,48	0,60	46		0,30	0,94	0,69	18							4
Trasano 1	1,07	1,99	0,60	53		0,94	1,56	0,60	41		0,11	0,60	0,30	6							14
Blocchetto	1,03	2,03	0,60	57		0,95	1,37	0,54	33		0,16	0,51	0,55	9							9
Carife, Cappitella SPA 2	1,05	2,21	0,59	34		1,01	1,62	0,50	44		0,32	0,74	0,59	22							3
S. Stefano O. PdF.L. 28	1,07	2,09	0,60	42		0,94	1,54	0,60	45		0,11	0,69	0,60	12							7
Isole 90-V-445	1,14	2,45	0,45	33		1,05	1,84	0,59	59		0,03	0,58	0,37	8							11
Isole 11-135	1,15	2,43	0,44	32		1,03	1,75	0,60	67		--	--	--	--							--
Mulino Moncioni	1,12	2,44	0,50	50		1,03	1,77	0,54	50		--	--	--	--							--
Malandrone 6 MA	1,14	2,44	0,45	35		1,03	1,79	0,57	60		0,04	0,65	0,25	5							19
Grotta dell' Onda	1,13	2,28	0,50	50		1,00	1,74	0,65	44		0,08	0,55	0,21	5							19
Maggi BC2-103	1,14	2,40	0,50	34		1,04	1,78	0,53	39		--	--	--	--							--
Santa Caterina Pitunuri 3	1,10	2,35	0,58	54		0,98	1,58	0,60	46		--	--	--	--							--
La Marmotta 1570	1,28	2,09	0,46	22		0,95	1,86	0,61	43		0,47	0,72	0,52	7							9
La Marmotta 1712	1,12	2,2	0,60	45		1,03	1,60	0,57	41		0,38	0,77	0,64	13							6
La Marmotta '89 A VI	1,16	2,11	0,40	21		0,98	1,71	0,65	70		0,12	0,65	0,37	9							10

AMOSTRA	Fe ⁺² (A)				Fe ⁺² (B)				Fe ⁺³				Fe ² /Fe ³
	IS mm/s	QS mm/s	Γ mm/s	A %	IS mm/s	QS mm/s	Γ mm/s	A %	IS mm/s	QS mm/s	Γ mm/s	A %	
Carife, Cappitella E3 Str. 1	1,12	2,15	0,54	32	0,99	1,68	0,61	53	0,22	0,77	0,60	15	6
Isola del Giglio 1	1,13	2,22	0,54	39	1,03	1,64	0,55	47	0,39	0,95	0,45	13	6
S. Stefano O. Rim. Clan. 8	1,14	2,26	0,52	32	1,01	1,66	0,57	55	0,29	0,75	0,50	12	7
Carife, Cappitella SP B	1,12	2,13	0,62	65	0,95	1,48	0,54	25	0,38	0,87	0,35	10	9
Lampedusa	1,03	2,00	0,52	53	0,83	1,87	0,45	22	0,38	0,46	0,66	25	3
V. Mursia S1	1,03	1,99	0,54	58	0,82	1,91	0,37	16	0,38	0,51	0,68	25	3
V. Mursia S2	1,07	2,05	0,51	46	0,85	1,92	0,41	26	0,41	0,47	0,75	27	3
Mc-V-3	1,11	2,14	0,52	24	0,90	2,01	0,44	40	0,39	0,50	0,64	36	2

Tabela A.9.- Parâmetros hiperfinos de ajuste dos artefatos de obsidiana à TA. IS = Deslocamento isomérico em relação ao Fe metálico $\pm 0,03$ (mm/s), QS = Desdobramento quadrupolar $\pm 0,05$ (mm/s), Γ = Largura de linha à meia altura $\pm 0,08$ (mm/s), A = Área Relativa ± 5 (%).

Nas figuras IV.A.12 a IV.A.19 observamos que os espectros são semelhantes aos apresentados pelas amostras geológicas, estando compostos na maioria dos casos por dubletos largos e assimétricos que em alguns casos se superpõem a espectros magnéticos geralmente fracos. Somente no caso da amostra Santa Caterina Pitinuri 4, a contribuição da parte magnética é forte à TA.

Seguindo a metodologia desenvolvida na seção IV.A.1.5, com os parâmetros hiperfinos obtidos dos espectros destas amostras, construímos gráficos bi-dimensionais que relacionam o deslocamento isomérico e o desdobramento quadrupolar das espécies paramagnéticas, onde além dos pontos correspondentes aos objetos arqueológicos (símbolos abertos) colocamos os das amostras geológicas (símbolos cheios), para comparação. Nos gráficos e cálculos seguintes não incluiremos a amostra Fossa della Pernice da ilha de Pantelleria, pois, como vimos na seção anterior, ela apresenta parâmetros hiperfinos muito diferentes dos de outras amostras de Pantelleria (Balata dei Turchi) e como trata-se de uma fonte pequena, que segundo as caracterizações realizadas por outros métodos não teria sido usada na antigüidade, optamos por separá-la para evitar dispersão na estatística.

Na Figura IV.A.20, observa-se a correlação entre o deslocamento isomérico (IS) e o desdobramento quadrupolar (QS) do Fe^{3+} . Nela observamos que os objetos arqueológicos correspondentes à ilha de Pantelleria (quadrados cheios), tem parâmetros hiperfinos muito semelhantes aos das amostras geológicas da mesma ilha (Balata dei Turchi), representados por quadrados vazios, e formam um grupo bem diferenciado das amostras das outras ilhas.

Os objetos arqueológicos provenientes da Sardenha (triângulos), exibem parâmetros hiperfinos similares aos das amostras geológicas do Monte Arci (Sardenha), e ocupam uma região do gráfico onde se localizam também alguns pontos que correspondem a amostras de Lipari (círculos). Na região do gráfico correspondente a valores de QS maiores que 0,68 se encontram espalhados os pontos correspondentes a algumas das amostras arqueológicas de Lipari, próximos dos correspondentes às amostras de Palmarola (losangos), que também estão dispersos em uma área relativamente grande do plano.

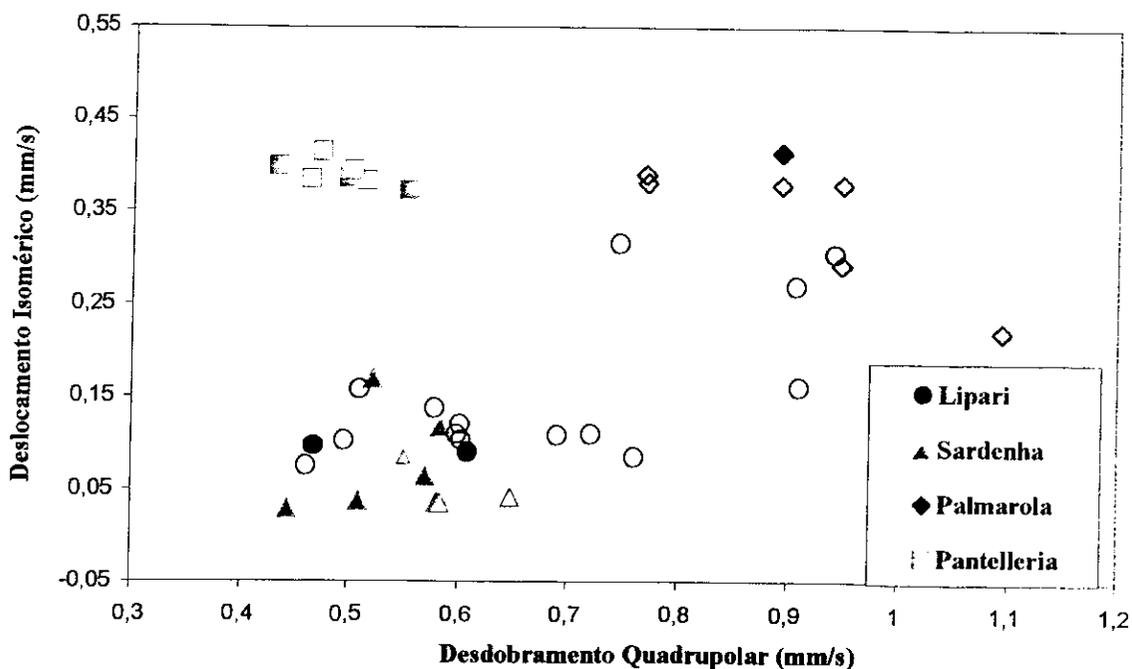


Figura IV.A.20.-Correlação entre deslocamento isomérico (IS) e desdobramento quadrupolar (QS) correspondentes a Fe^{3+} dos objetos arqueológicos (símbolos abertos) e algumas amostras geológicas (símbolos cheios).

O gráfico de correlação entre o IS e o QS do Fe^{3+} dos objetos arqueológicos não é muito conclusivo, exceto no caso das amostras de Pantelleria que apresentam parâmetros hiperfinos bem diferenciados. Os pontos que correspondem às amostras arqueológicas e geológicas da Sardenha formam um grupo melhor definido separado dos grupos de Pantelleria e Palmarola, mas a dificuldade que encontramos é sua superposição com as amostras de Lipari, que apresentam grande dispersão nos parâmetros hiperfinos e cujos pontos aparecem no gráfico superpostos aos de Palmarola e Sardenha.

Na Figura IV.A.21 mostramos o gráfico obtido usando os valores do deslocamento isomérico (IS) e desdobramento quadrupolar do Fe^{2+} (A).

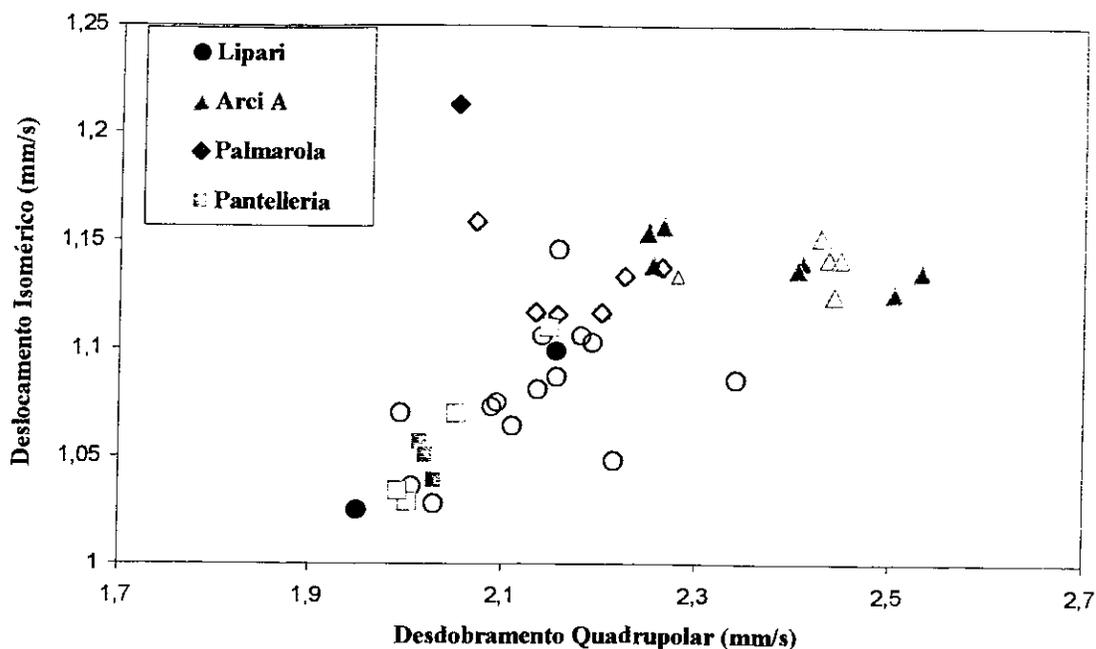


Figura IV.A.21.- Correlação entre deslocamento isomérico (IS) e desdobramento quadrupolar (QS) correspondentes a Fe^{2+} (A) dos objetos arqueológicos (símbolos abertos) e algumas amostras geológicas (símbolos cheios).

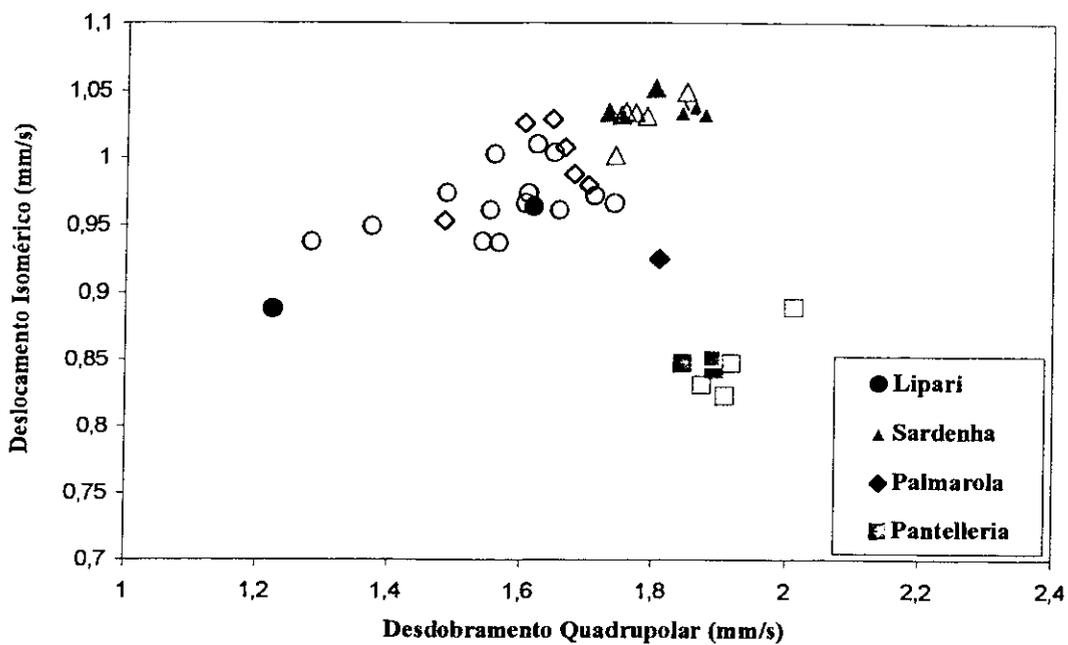
Observa-se neste gráfico a superposição dos pontos correspondentes as amostras de Pantelleria (quadrados) e Lipari (círculos). Os objetos arqueológicos atribuídos a Pantelleria, apresentam parâmetros hiperfinos semelhantes aos obtidos para as amostras geológicas de Balata dei Turchi, sendo a amostra Mc-V-3 (IS= 1,1 e QS= 2,15 mm/s) uma exceção.

Os objetos de obsidiana da Sardenha (triângulos), apresentam parâmetros hiperfinos que, além de diferenciá-los das amostras de outras ilhas, permitem distinguir dois grupos que se ajustam à classificação Arci A e Arci B feita das observações de traços de fissão [3].

As amostras de Palmarola (rombos), cujos pontos estão espalhados ocupando uma área próxima aos correspondentes a Lipari e a Sardenha, completam um quadro confuso onde é difícil definir regiões que dêem uma primeira noção de agrupamentos.

Na Figura IV.A.22 mostramos o resultado obtido correlacionando o deslocamento isomérico (IS) e o desdobramento quadrupolar correspondente ao Fe^{2+} (B) dos objetos arqueológicos e às amostras geológicas de obsidiana.

Neste caso observamos que as amostras arqueológicas e geológicas de Pantelleria (quadrados), são facilmente distinguíveis formando um grupo isolado e compacto, como acontece com as amostras da Sardenha (triângulos), que apresentam valores de parâmetros hiperfinos muito semelhantes aos das amostras geológicas do Monte Arci. As amostras de Lipari e Palmarola formam grupos mais espalhados e superpostos.



pontos correspondentes aos objetos arqueológicos atribuídos às ilhas e Pantelleria e Sardenha, onde a obsidiana está restrita às jazidas de Balata dei Turchi e Monte Arci respectivamente.

Vemos, que a análise de gráficos bidimensionais utilizando os parâmetros Mössbauer permite em alguns casos a determinação da proveniência dos artefatos, como acontece com as amostras de Pantelleria e Sardenha. No entanto, a dificuldade que encontramos em delimitar os grupos com as amostras de Palmarola e Lipari, devido à dispersão e superposição dos dados, impede através deste tipo de análise a estabelecer sem ambigüidade da proveniência dos objetos correspondentes a estas ilhas.

A seguir descreveremos os resultados obtidos da aplicação de análise estatística de conglomerados aos dados das amostras geológicas e arqueológicas.

IV.A.2.2 Tratamento dos parâmetros Mössbauer através da análise estatística de conglomerados

Similarmente ao que fizemos com as amostras geológicas, após verificar nos gráficos de duas variáveis que os pontos correspondentes a amostras de fontes vizinhas formam agrupamentos no plano, estendemos a análise ao espaço de oito dimensões usando simultaneamente o deslocamento isomérico e desdobramento quadrupolar do Fe^{3+} e Fe^{2+} (espécies A e B), a relação Fe^{3+}/Fe^{2+} e a contribuição magnética; e nesse hiper-espaço agrupamos as amostras aplicando o método de Ward com distâncias euclidianas. O resultado pode ser visto no dendograma da Figura IV.A.23.

Observa-se no dendograma que as amostras de Pantelleria (Pantelleria BT5, V. Mursia S1, Lampedusa, Pantelleria BT0, V. Mursia S2, Pantelleria BT5(2) e Mc-V-3) são as primeiras a se separarem formando um grupo do qual a amostra Mc-V-3 está um pouco afastada. Das amostras restantes, separa-se a seguir um grupo formado pelas amostras atribuídas a Palmarola (La Marmotta 1712, Carifé SP B, I. del Giglio 1, S. Stefano Rim. Clam. 8, La Marmotta '89 A IV e a amostra geológica do Monte Tramontana). Junto a esse conjunto de amostras de Palmarola a amostra Carifé E3 forma um grupo com quatro amostras (Murgecchia 3, I. del Giglio 2, Carifé SP A e Serra d'Alto 1) atribuídas a Lipari, por traços de fissão. Do conjunto de

amostras que sobra, as de Lipari se separam das de Sardenha, que por sua vez se dividem em dois sub-grupos, um deles inclui as amostras Arci A3, Arci A3(2), Grotta dell'Onda e Arci A36, que foram classificadas como obsidianas de tipo B por Bigazzi et al. [1] e no outro sub-grupo as amostras Malandrone M6, Isolino 90.IV.445, Arci URS e Arci 6/81 grupos que correspondem ao tipo A reportado nos estudos por traços de fissão [3]. As amostras Isolino II-135, Mulino Moncione e Arci 6/81 (2) foram excluídas do dendograma devido a não apresentarem parâmetros hiperfinos (IS e QS) de Fe^{3+} .

Vemos pois que usando oito coordenadas (IS e QS das três espécies paramagnéticas, a relação Fe^{3+}/Fe^{2+} e a contribuição magnética) as amostras geológicas e arqueológicas se separam de forma natural, em grupos que coincidem com as áreas geográficas de proveniência, isto é, podemos identificar as amostras com as ilhas de onde são originárias.

A seguir, testaremos os grupos que formamos através da análise de conglomerados, usando funções discriminates.

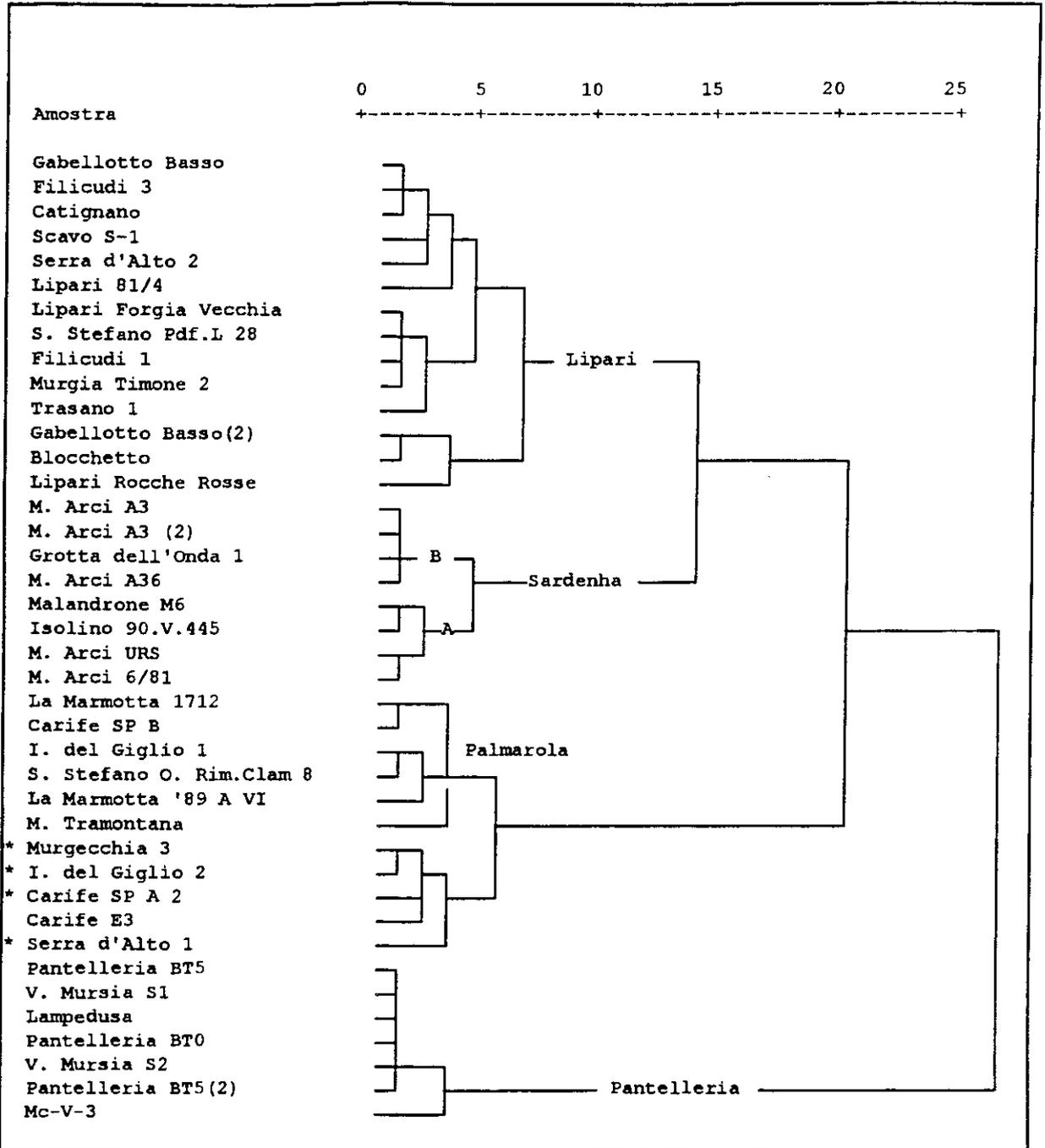


Figura IV.A.23.- Dendograma de classificação obtido aplicando o método de Ward com distâncias euclidianas ao conjunto de amostras geológicas e arqueológicas de obsidiana de proveniência conhecida. As amostras indicadas com um asterisco foram atribuídas a Lipari pela técnica de traços de fissão.

IV.A.2.3. Análise do agrupamento usando funções discriminantes

Após termos grupado as amostras através dos parâmetros Mössbauer, aplicando o método de Ward com distâncias euclidianas num espaço de dimensão oito, testamos o resultado obtido, aplicando a análise de discriminantes, descrita na seção II.3.2. Aos oito parâmetros hiperfinos acrescentamos a variável de agrupamento, que identifica a amostra com um grupo determinado e que no nosso caso corresponde a algum dos grupos relacionados às ilhas de Lipari, Palmarola, Sardenha e Pantelleria. A análise foi feita usando como dados de entrada os oito parâmetros hiperfinos utilizados na análise de conglomerados de quarenta e quatro amostras, doze delas amostras geológicas, e aplicando como critério de seleção a mínima distância de Mahalanobis.

Como o cálculo dos coeficientes das funções discriminantes e portanto a probabilidade de a amostra pertencer a um ou outro grupo, depende da *atribuição a priori* das amostras aos grupos e devido a que a identificação utilizando os parâmetros Mössbauer difere da realizada pelas idades calculadas por traços de fissão no caso das amostras Serra d'Alto 1, Murgecchia, Isola del Giglio 2 e Carifé SP A2, decidimos realizar a análise de discriminantes, identificando essas quatro amostras de duas formas diferentes: na primeira, seguindo o resultado obtido do método de conglomerados atribuído-as a um sub-grupo de Palmarola; na segunda, as amostras foram indicadas como pertencentes a Lipari, de acordo à Tabela IV.A.8. Como, em ambos os casos, a análise discriminante deu como válidas as atribuições feitas, decidimos testar mais uma vez os resultados calculando as funções discriminantes, sem considerar as quatro amostras com resultados discrepantes e determinando a posteriori o grupo dentro do qual estas se encaixariam melhor. Desta forma, quatorze amostras foram atribuídas a Lipari, sete a Palmarola, doze a Sardenha, sete a Pantelleria e quatro não foram atribuídas. Na Tabela IV.A.10 podemos observar os resultado da análise discriminante e, na segunda parte da tabela, o resumo da análise, onde vemos que 100 % das amostras ficaram nos grupos atribuídos, Serra d'Alto 1 foi atribuída a Lipari e as amostras Murgecchia 3, Isola del Giglio 2 e Carifé SP A2 foram atribuídas a Palmarola. Os detalhes do resultado da classificação das amostras podem ser encontrados no Apêndice D. É importante indicar que, do total de quarenta e quatro amostras, não foram consideradas no cálculo três da Sardenha: Arci 6/81(2), Isolino II.135 e

Mulino Moncione cujos espectros apresentaram uma contribuição de Fe^{3+} extremamente fraca e portanto, foram ajustados considerando somente as contribuições do Fe^{2+} .

Lipari	Palmarola	Sardenha	Pantelleria
Gabelotto Basso	La Marmotta 1712	M. Arci A3	BT5
Filicudi 3	Carife, Cappitella SP B	M. Arci A3(2)	V. Mursia S1
Catignano strutt. 5a-1	Isola del Giglio 1	Grotta dell' Onda	Lampedusa
Lipari Scavo S-1 (Nucleus)	S. Stefano O. Rim. Clan. 8	M. Arci A36	BT0
Serra d'Alto Tataranni 2	La Marmotta '89 A VI	Malandrone 6 MA	V. Mursia S2
Lipari 81/4	M. Tramontana	Isolino 90-V-445	BT5(2)
Forgia Vecchia	Carife, Cappitella E3 Str. 1	Arci URS	MCV3
S. Stefano O. PdF.L 28		Arci 6/81	
Filicudi 1	*Murgecchia 3		
Murgia Timone 2	*Isola del Giglio 2		
Gabelotto Basso (2)	*Carife, Cappitella SP A 2		
Blocchetto			
Trasano 1			
Rocche Rosse			
Serra d'Alto 1			

Grupo	No. de casos	Amostras atribuídas a-priori ao grupo			
		Lipari	Palmarola	Sardenha	Pantelleria
Lipari	14	14 100,0%	0 ,0%	0 ,0%	0 ,0%
Palmarola	7	0 ,0%	7 100,0%	0 ,0%	0 ,0%
Sardenha	9	0 ,0%	0 ,0%	9 100,0%	0 ,0%
Pantelleria	7	0 ,0%	0 ,0%	0 ,0%	7 100,0%
Amostras não grupadas	4	1 25,0%	3 75,0%	0 ,0%	0 ,0%

Percentagem de amostras classificadas corretamente: 100%

Tabela IV.A.10.- Resultado obtido da análise discriminante feita sobre quarenta amostras divididas em quatro grupos correspondentes às ilhas mediterrâneas, onde as amostras indicadas com um * foram atribuídas por G. Bigazzi a Lipari. Na parte inferior, tabela resumo do cálculo.

O gráfico das duas primeiras funções discriminantes, calculadas utilizando os parâmetros Mössbauer, pode ser visto na Figura IV.A.24.

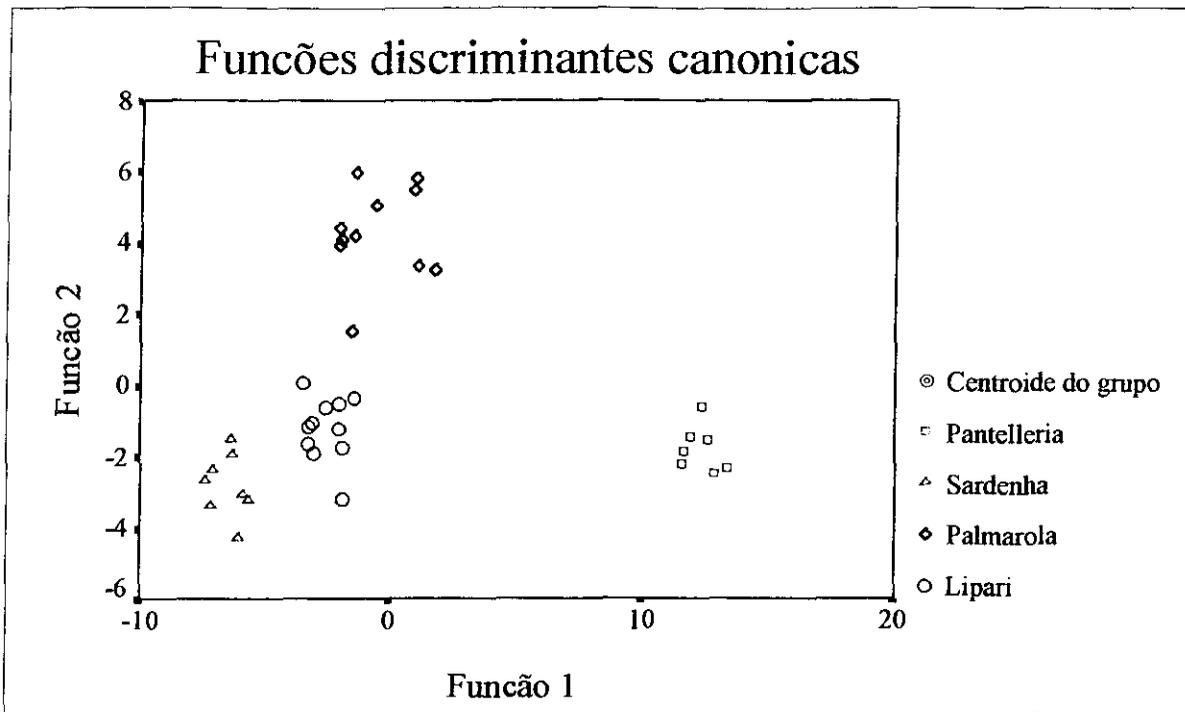


Figura IV.A.24.- Gráfico das funções discriminantes calculadas usando o deslocamento isomérico e o desdobramento quadrupolar das espécies de Fe^{2+} e Fe^{3+} , a área relativa à fração magnética e a relação $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$, com as amostras atribuídas segundo a análise de conglomerado da seção IV.A.2.2.

Estes resultados mostram o grande potencial da espectroscopia Mössbauer na caracterização de obsidiana para estudos de proveniência. Na seguinte seção caracterizamos e classificamos um grupo de oito objetos arqueológicos de obsidiana de proveniência desconhecida para testar a metodologia utilizada.

IV.A.2.4. Caracterização por espectroscopia Mössbauer de objetos arqueológicos de proveniência desconhecida

Nesta seção, descreveremos os resultados obtidos da análise de um grupo de objetos arqueológicos de obsidiana de proveniência não estabelecida anteriormente por outros métodos, conhecendo-se apenas o local onde foram coletados pelos arqueólogos. Como mostra a Tabela IV.A.12, das oito amostras estudadas sete foram recolhidas num lugarejo pré-histórico onde teriam sido esculpidos objetos de obsidiana extraída de Lipari, sendo considerado pelos arqueólogos um depósito secundário de obsidiana cuja fonte original provavelmente não está acessível atualmente. Neste lugar, foram recolhidas também as amostras Filicudi 1 e Filicudi 3, que caracterizamos no conjunto de amostras de obsidiana de proveniência conhecida, nas seções IV.A.2.1 a IV.A.2.3.

Amostra	Local de coleta
1. Artefacto Gabelotto	Vale de Gabelotto
2. Filicudi 7A	Ilha de Filicudi
3. Filicudi 7B	Ilha de Filicudi
4. Filicudi 7C	Ilha de Filicudi
5. Filicudi 7D	Ilha de Filicudi
6. Filicudi 7E	Ilha de Filicudi
7. Filicudi 7F	Ilha de Filicudi
8. Filicudi 7G	Ilha de Filicudi

Tabela IV.A.12.- Lista de objetos arqueológicos de obsidiana de proveniência desconhecida que foram caracterizados por espectroscopia Mössbauer.

A oitava amostra é um artefato encontrado no estreito vale de Gabelotto, onde existem muitos restos da intensa exploração de obsidiana durante o período Neolítico.

No estudo dessas amostras, seguiremos a mesma metodologia aplicada na seção anterior, isto é os espectros Mössbauer de todas as amostras serão medidos à TA, ajustados e os parâmetros hiperfinos obtidos dos ajustes serão utilizados na construção de gráficos de duas dimensões (deslocamento isomérico versus desdobramento quadrupolar), que nos darão uma visão inicial da forma como os parâmetros hiperfinos dos sítios de Fe^{2+} e Fe^{3+} dessas amostras se comparam em relação aos das amostras de proveniência conhecida, que estudamos nas seções IV.A.1 e IV.A.2, depois aplicaremos a análise de conglomerados ao total de amostras

(de proveniência conhecida e desconhecida), testando finalmente os agrupamentos usando análise de discriminantes.

Os espectros Mössbauer medidos à TA podem ser vistos nas Figuras IV.A.25 e IV.A.26, onde se observa que nenhuma destas amostras apresenta contribuição magnética, e que os dubletos largos e assimétricos são similares aos observados em outras amostras estudadas. Os parâmetros hiperfinos correspondentes estão listados na Tabela IV.A.11.

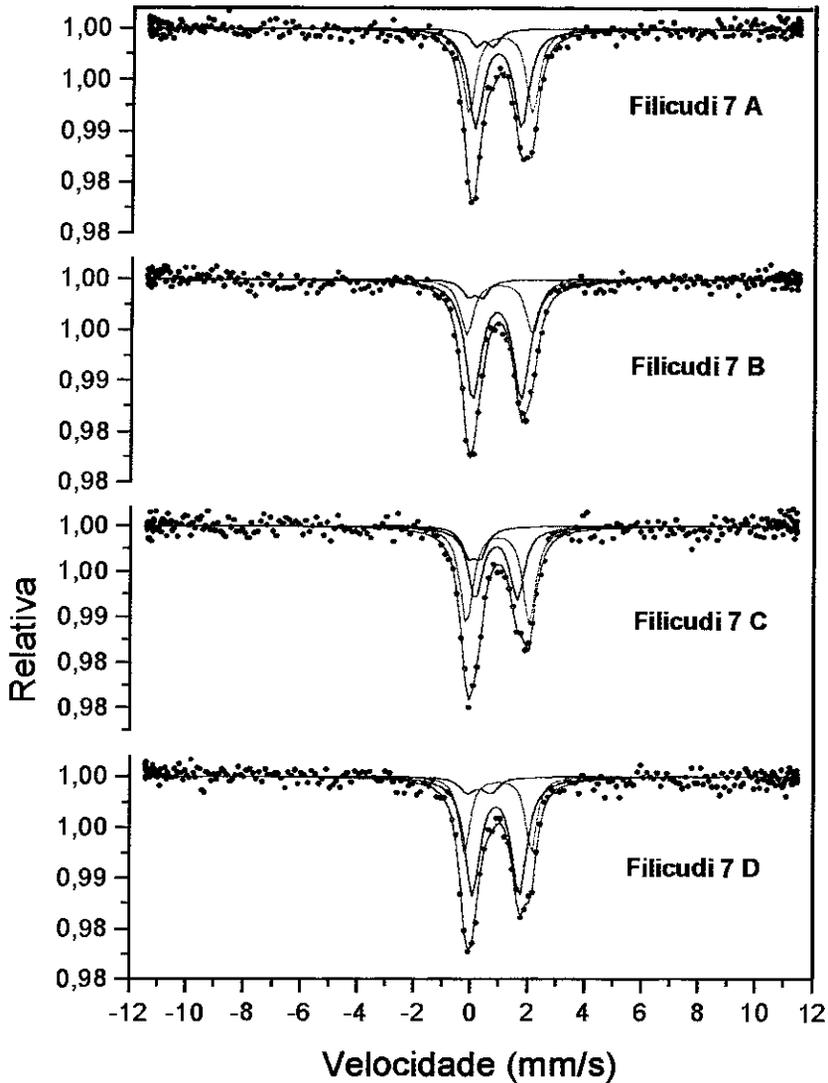


Figura IV.A.25.- Espectros Mössbauer à TA dos objetos arqueológicos de obsidiana de proveniência desconhecida, coletados na ilha de Filicudi

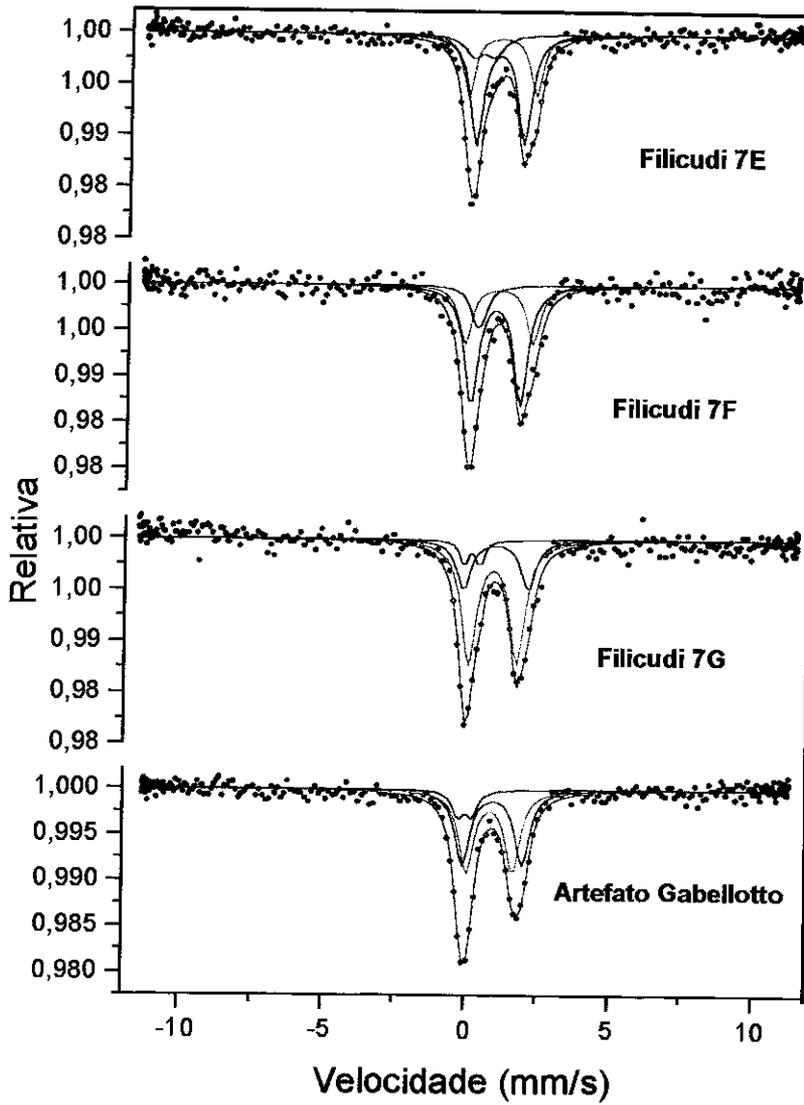


Figura IV.A.26.- Espectros Mössbauer à TA dos objetos arqueológicos de obsidiana de proveniência desconhecida, coletados na ilha de Filicudi e em Lipari, perto de Gabelotto.

AMOSTRA	Fe ⁺² (A)				Fe ⁺² (B)				Fe ⁺³				Fe ² /Fe ³
	IS mm/s	QS mm/s	Γ mm/s	A %	IS mm/s	QS mm/s	Γ mm/s	A %	IS mm/s	QS mm/s	Γ mm/s	A %	
Filicudi 7 A	1,06	2,23	0,54	40	0,98	1,61	0,63	53	0,48	0,60	0,50	7	13
Filicudi 7 B	1,07	2,33	0,56	26	0,98	1,70	0,69	67	0,21	0,50	0,50	7	13
Filicudi 7 C	1,09	2,11	0,58	47	0,95	1,57	0,65	41	0,15	0,55	0,50	12	7
Filicudi 7 D	1,08	2,33	0,46	30	1,01	1,64	0,63	62	0,41	0,80	0,65	8	12
Filicudi 7 E	1,08	2,37	0,50	29	1,02	1,68	0,57	57	0,41	0,74	0,74	14	6
Filicudi 7 F	1,14	2,52	0,52	22	1,02	1,72	0,60	68	0,26	0,60	0,55	10	9
Filicudi 7 G	1,10	2,27	0,60	25	1,01	1,69	0,65	67	0,26	0,57	0,35	8	12
Gabelotto Artefact	1,08	2,09	0,62	42	0,97	1,61	0,64	47	0,10	0,50	0,47	10	9

Tabela IV.11.- Parâmetros hiperfinos de ajuste dos objetos de obsidiana de Filicudi e Gabelotto à TA. IS = Deslocamento isomérico em relação ao Fe metálico $\pm 0,02$ (mm/s), QS = Desdobramento quadrupolar $\pm 0,02$ (mm/s), Γ = Largura de linha à meia altura $\pm 0,08$ (mm/s), A = Área Relativa ± 5 (%).

Com o deslocamento isomérico e o desdobramento quadrupolar do Fe^{2+} (espécies A e B) e do Fe^{3+} construímos gráficos bidimensionais similares aos construídos com os parâmetros das amostras estudadas nas seções IV.A.1. e IV.A.2. Nestes gráficos, além dos pontos correspondentes às amostras de proveniência desconhecida encontram-se também os pontos correspondentes às amostras de obsidiana de proveniência conhecida e a algumas das amostras geológicas.

Na Figura IV.A.27 podemos comparar os parâmetros correspondentes ao Fe^{3+} .

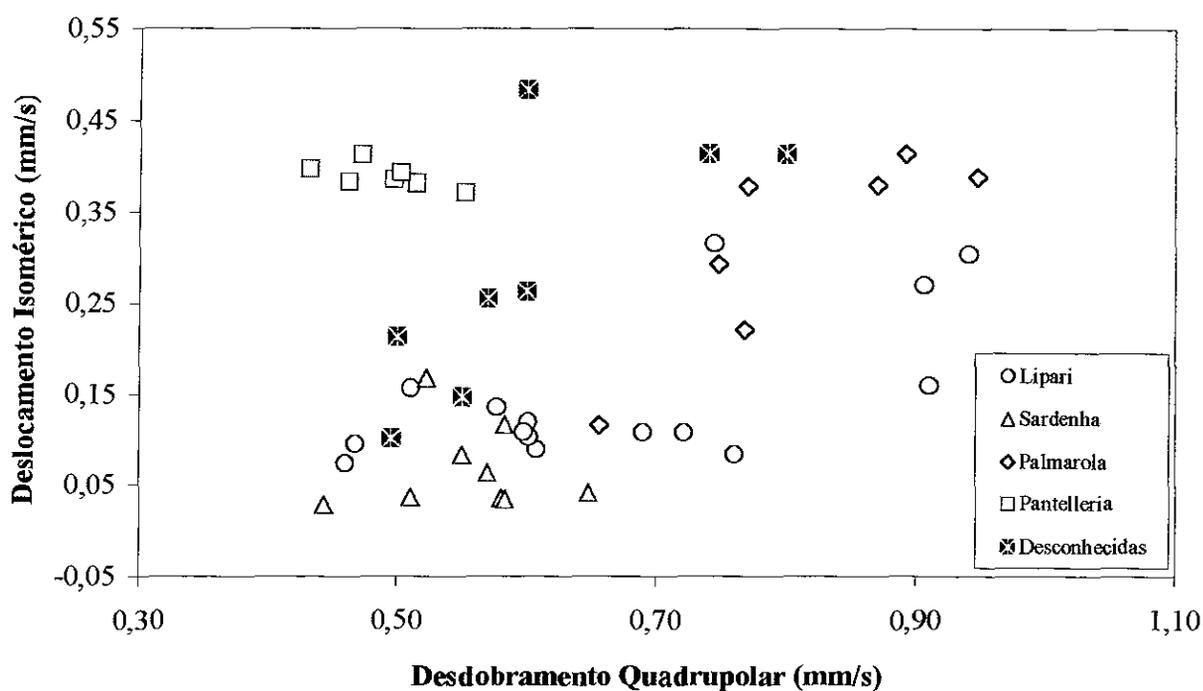


Figura IV.A.27.- Correlação entre deslocamento isomérico e desdobramento quadrupolar correspondentes a Fe^{3+} nas amostras de obsidiana de proveniência conhecida (símbolos abertos) e nos objetos de obsidiana de proveniência desconhecida.

Observamos que os pontos correspondentes às amostras de origem desconhecida aparecem dispersos e se misturam com os correspondentes às amostras de todas as fontes, principalmente com as de Lipari e Palmarola. Uma vez mais vemos que com os parâmetros de Fe^{3+} não é possível efetuar uma separação razoável.

Na Figura IV.A.28 mostramos o gráfico obtido usando os valores dos parâmetros hiperfinos do Fe^{2+} (A).

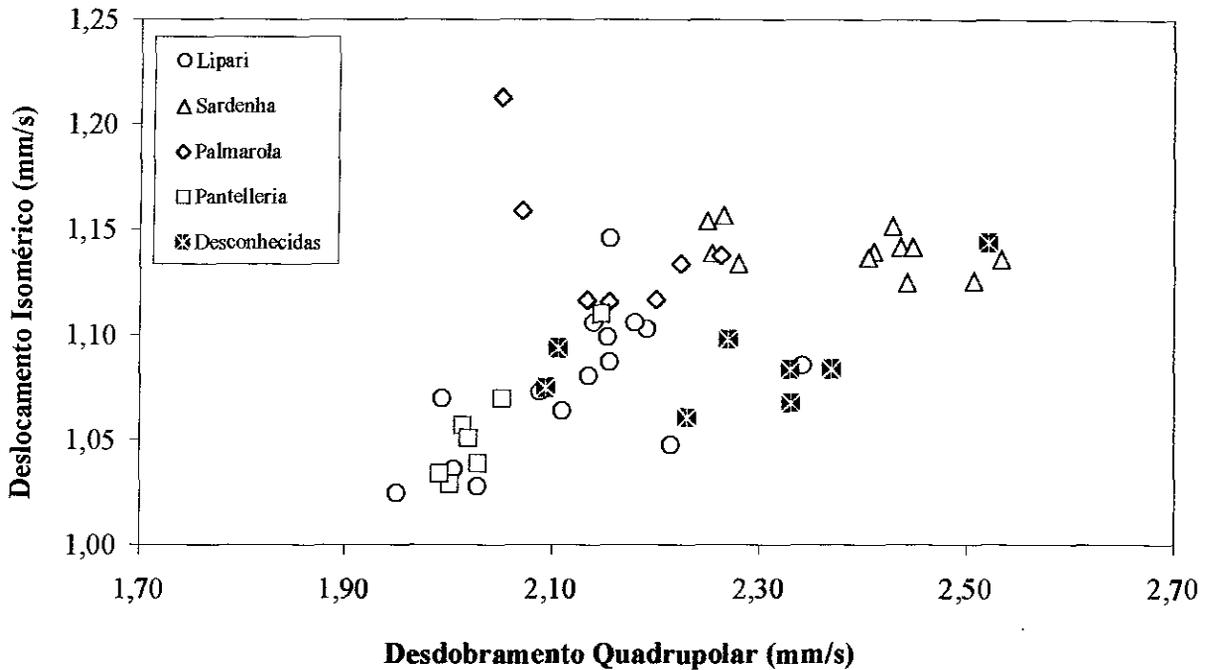


Figura IV.A.28.- Correlação entre deslocamento isomérico e desdobramento quadrupolar correspondentes ao Fe^{2+} (A) nas amostras de obsidiana de proveniência conhecida (símbolos abertos) e nos objetos de obsidiana de proveniência desconhecida.

Neste gráfico observa-se que os pontos correspondentes às amostras de proveniência desconhecida apresentam parâmetros hiperfinos muito similares aos apresentados pelas amostras de Lipari, embora algumas delas exibam desdobramentos quadrupolares um pouco maiores, na faixa de 2,10 a 2,50 mm/s. Observamos também que as obsidianas de origem desconhecida não guardam muita semelhança com as obsidianas de Pantelleria e Sardenha.

Na Figura IV.A.31 mostramos o resultado obtido com os parâmetros hiperfinos correspondentes ao Fe^{2+} (B).

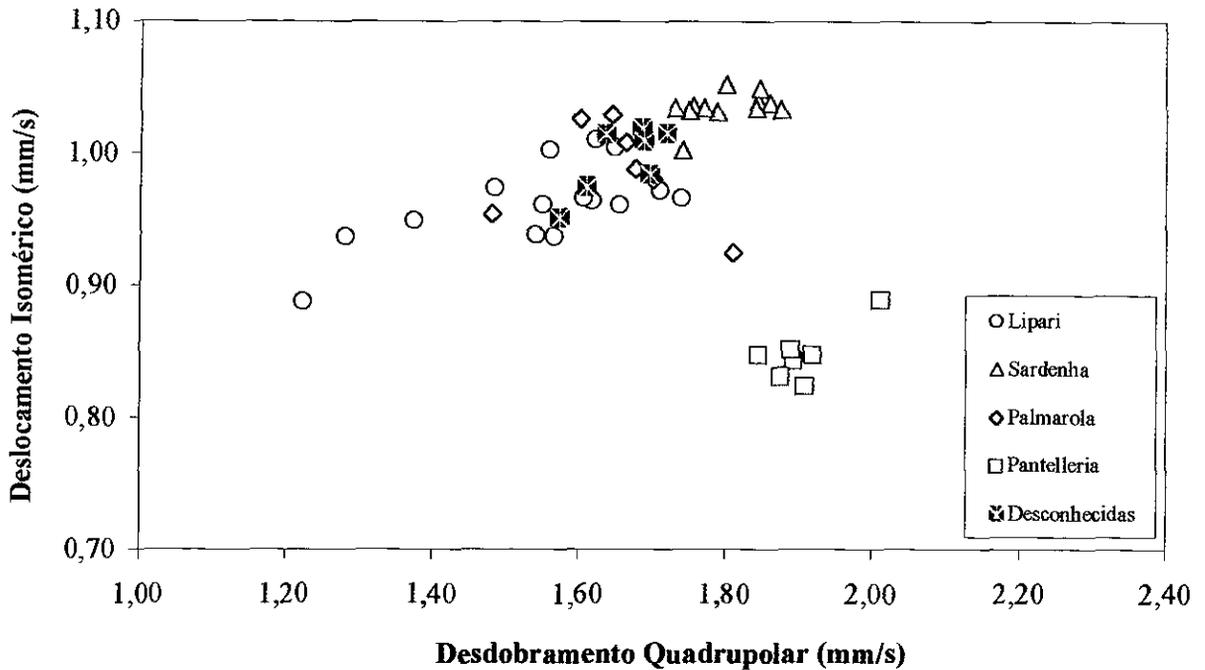


Figura IV.A.29.- Correlação entre deslocamento isomérico e desdobramento quadrupolar correspondentes ao $\text{Fe}^{2+}(\text{B})$ nas amostras de obsidiana de proveniência conhecida (símbolos abertos) e nos objetos de obsidiana de proveniência desconhecida.

Observamos que o desdobramento quadrupolar e o deslocamento isomérico das amostras de obsidiana de proveniência desconhecida estão na mesma faixa de valores que os correspondentes às amostras de Lipari e Palmarola.

Nos gráficos de duas variáveis é possível observar que as obsidianas de proveniência desconhecida não têm muita semelhança com as obsidianas de Pantelleria e Sardenha; mas deles não é possível concluir sem ambigüidade uma possível relação com as obsidianas de Lipari ou com as de Palmarola.

Entretanto, vimos que os espectros Mössbauer destas amostras não apresentaram componentes magnéticas, e a relação $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+} \sim 10$ é muito semelhante às correspondentes às amostras de Lipari. A seguir aplicaremos a estes dados a análise de conglomerados com a finalidade de tentar agrupar as amostras no espaço de oito dimensões.

IV.A.3.1. Classificação dos objetos arqueológicos de proveniência desconhecida através da análise estatística de conglomerados

Após observar nos gráficos de duas variáveis que os pontos correspondentes às amostras de proveniência desconhecida têm parâmetros hiperfinos semelhantes aos das amostras de obsidiana de algumas das ilhas mediterrâneas, estendemos a análise ao espaço de oito dimensões, procurando agrupar as amostras, da mesma forma como foi feito com as amostras arqueológicas de obsidiana de proveniência conhecida na seção IV.A.2.

Aplicando o método de Ward com distâncias euclidianas a cinquenta e duas amostras (oito desconhecidas e quarenta e quatro conhecidas), dando como coordenadas no hiper-espaço de dimensão oito o deslocamento isomérico e o desdobramento quadrupolar do Fe^{2+} (espécies A e B) e do Fe^{3+} , a relação $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ e a contribuição relativa da fração magnética, o resultado do agrupamento pode ser visto no dendograma da Figura IV.A.30, no qual observamos que todas as amostras de obsidiana de Pantelleria formam um grupo fechado, afastado das outras amostras.

Entre as amostras restantes o grupo que se destaca a seguir está formado por todas as amostras de Palmarola, e quatro amostras (Murgecchia 3, Isola del Giglio 2, Carifé SP A 2 and Serra d'Alto 1) que pelas idades calculadas por TF foram atribuídas a Lipari. Neste caso é importante notar que todas as amostras de Palmarola, exceto Carifé E3 Str.1, não se misturam com as amostras de Lipari, mas formam um sub-grupo separado.

As amostras que ficam, formam três sub-grupos: no primeiro se agrupam a de Serra d'Alto Tataranni 2 e seis das oito amostras de Filicudi, não caracterizadas por outras técnicas. No grupo seguinte se reúnem as amostras da Sardenha, separadas nos sub-grupos A e B; e finalmente um grupo maior onde se encontram todas as restantes amostras de Lipari mais duas das amostras de origem desconhecida.

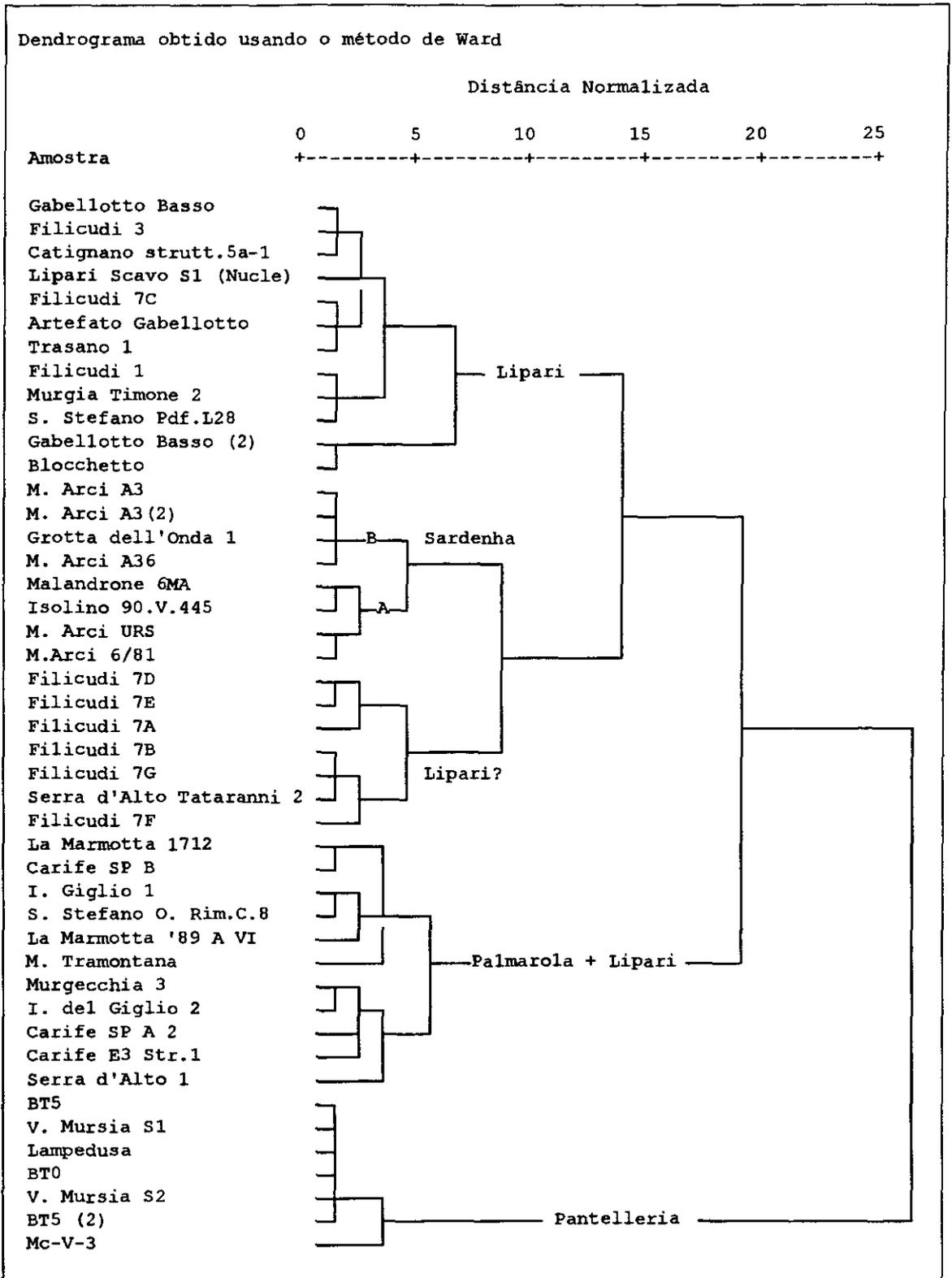


Figura IV.A.30.- Dendrograma de classificação das amostras de obsidiana de origem conhecida e desconhecida, obtido usando oito parâmetros: IS e QS de Fe^{2+} (espécies A e B) e de Fe^{3+} , relação Fe^{3+}/Fe^{2+} e contribuição relativa de fases magnéticas.

O sub-grupo formado pelas seis amostras de Filicudi, de proveniência desconhecida, e a amostra de Serra d'Alto Tataranni poderia caracterizar obsidiana de uma fonte de Lipari, ausente no conjunto de amostras geológicas que estudamos.

Rocche Rosse, Forgia Vechia e Lipari 81/4 não foram consideradas na análise de conglomerados, devido a sua formação recente; assim como Arci 6/81 que não mostrou Fe^{3+} e Fossa della Pernice, que aparentemente não foi explorada pois não se conhece de artefatos feitos com obsidiana dessa fonte.

A validade da atribuição das amostras a algum dos quatro grupos especificados, que correspondem às ilhas de Lipari, Palmarola, Sardenha e Pantelleria, pode ser comprovada através da análise de discriminantes. Como os coeficientes calculados para as funções se modificam dependendo da forma como distribuimos as amostras nos grupos, optamos por calcular as funções discriminantes sobre as quarenta amostras de origem conhecida e aplicá-las nas amostras de proveniência não determinada, obtendo a probabilidade de cada uma das oito amostras de pertencer a algum dos grupos pré-estabelecidos. O resultado pode ser visto na Tabela IV.A.13, onde mostramos os dois grupos aos quais cada amostra tem maior probabilidade de pertencer, com as respectivas probabilidades:

Amostra	1ra. atribuição mais provável	Probabilidade (1ra.)	2da. atribuição mais provável	Probabilidade (2da.)
Filicudi 7A	Palmarola	0,575	Lipari	0,425
Filicudi 7B	Lipari	1,000	-	-
Filicudi 7C	Lipari	1,000	-	-
Filicudi 7D	Lipari	0,556	Palmarola	0,444
Filicudi 7E	Palmarola	0,535	Lipari	0,465
Filicudi 7F	Lipari	0,912	-	-
Filicudi 7G	Lipari	0,992	-	-
Artefato Gabelotto	Lipari	1,000	-	-

Tabela IV.A.13.-Probabilidade de pertencer a algum dos quatro grupos representativos das ilhas mediterrâneas, calculada para as amostras de origem desconhecida a partir das funções discriminantes obtidas com as amostras de proveniência conhecida.

O gráfico das funções discriminantes obtidas para as quarenta e oito amostras (quarenta de origem conhecida e oito de origem desconhecida) pode ser visto na Figura IV.A.31.

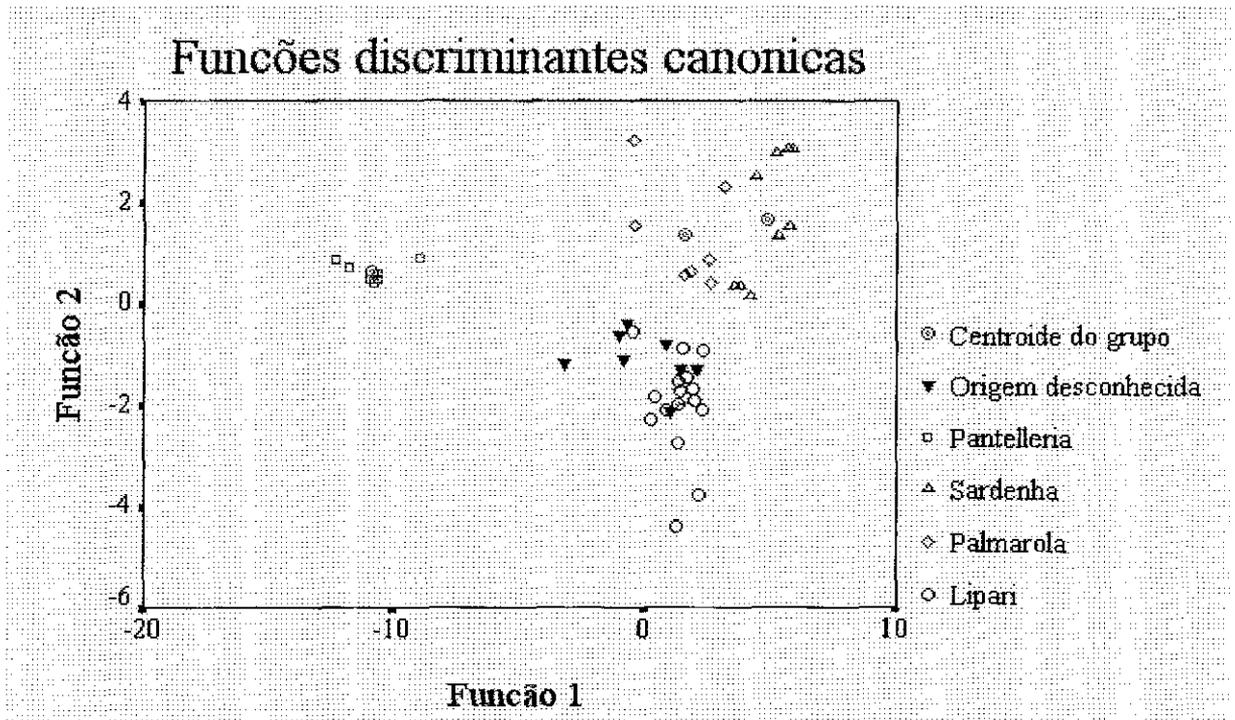


Figura IV.A.31.- Gráfico das funções discriminantes calculadas usando as amostras de obsidiana de proveniência conhecida e desconhecida.

Da caracterização por espectroscopia Mössbauer dos objetos arqueológicos de obsidiana recolhidos de Filicudi e de Gabelotto em Lipari, vemos que os espectros são semelhantes aos apresentados pelas obsidianas de Lipari. A comparação dos parâmetros hiperfinos destas amostras com os de obsidianas de proveniência conhecida e a posterior classificação dos objetos, aplicando análise de conglomerados, sugere que as amostras seriam originárias de Lipari, hipótese que é reforçada após aplicar análise de discriminantes.

As diferenças observadas entre as amostras de Filicudi e outras amostras de obsidiana de Lipari podem ser devidas ao fato de se tratar de material extraído de afloramentos diferentes. Assim por exemplo, as amostras Filicudi 7C e o artefato de Gabelotto poderiam corresponder a material obtido do fluxo Neolítico do vale de Gabelotto, enquanto o material das outras amostras pertenceria a outros fluxos possivelmente hoje desconhecidos.

Os resultados obtidos em cada uma das etapas de tratamento de dados, trabalhando com amostras geológicas, objetos arqueológicos de obsidiana de proveniência determinada por outras técnicas e objetos arqueológicos de obsidiana de proveniência desconhecida, mostra a potencialidade da caracterização por espectroscopia Mössbauer nos estudos de proveniência de material arqueológico.

A seguir caracterizaremos as mesmas amostras aplicando a ressonância de spin eletrônico.

IV.B. CARACTERIZAÇÃO DE AMOSTRAS GEOLÓGICAS E ARQUEOLÓGICAS POR ESR: ESTUDO COMPARATIVO

Após termos caracterizado as obsidianas das ilhas mediterrâneas usando os parâmetros obtidos por espectroscopia Mössbauer e aplicado métodos estatísticos avançados com a finalidade de agrupar as amostras, as mesmas serão estudadas por ressonância de spin eletrônico (ESR) procurando encontrar no espectro de ESR parâmetros que possam servir para distinguir e classificar amostras da mesma proveniência.

Como foi dito no Capítulo II o espectro de ESR de obsidianas e vidros naturais é constituído por linhas de ressonância atribuídas a espécies paramagnéticas e ferromagnéticas. A interpretação dos espectros é geralmente difícil devido à complexidade do sistema natural que pode conter diferentes impurezas ferromagnéticas diluídas em fases cristalinas, nanocristalinas e não cristalinas e precipitados de metais (Fe, Mn, Ti, etc.) e de seus complexos (magnetita, hematita, biotita e ilmenita). Soma-se a isto, a grande sensibilidade desta técnica que permite a detecção simultânea de espectros de impurezas de metais em seu estado paramagnético (Fe^{3+} , Mn^{2+} , Ti^{2+} , V^{4+} , Cr^{3+} , Cu^{2+} etc.) e de pares acoplados por interação de troca (Fe^{3+} , Cr^{3+} e Mn^{2+}). Por estas razões e considerando que as amostras estudadas constituem um sistema não controlado do ponto de vista de sua composição química e mineralógica, optamos por uma análise qualitativa dos espectros de ESR. Esta abordagem se mostrou a mais indicada após algumas tentativas infrutíferas de simulação da parte ferromagnética e pelos próprios resultados experimentais (experiências de variação do espectro ferromagnético com o abaixamento da temperatura da amostra) que indicaram a presença de mistura de precipitados magnéticos.

Na Figura IV.B.1 mostramos espectros de ESR das obsidianas das ilhas Lipari, Palmarola, Sardenha e Pantelleria, medidos à temperatura ambiente em frequências de microondas de 9,5 GHz e 34 GHz. Em termos gerais, as amostras apresentam uma linha característica da ressonância ferromagnética com intensidade, forma e largura de linha entre 340 mT e 275 mT em banda-X (635 mT e 335 mT em banda-Q) que atribuímos a óxido e precipitados metálicos de ferro no vidro, em função da abundância deste metal nas obsidianas, como mostram as tabelas no apêndice C. Estes espectros são similares aos obtidos por D. Griscom [12] em amostras de vidros separados do solo lunar e vidros sintéticos contendo

precipitados de magnetita e ferro metálico, e por J. Bart et al. [5] e M. Ikeya [13] em cinzas vulcânicas.

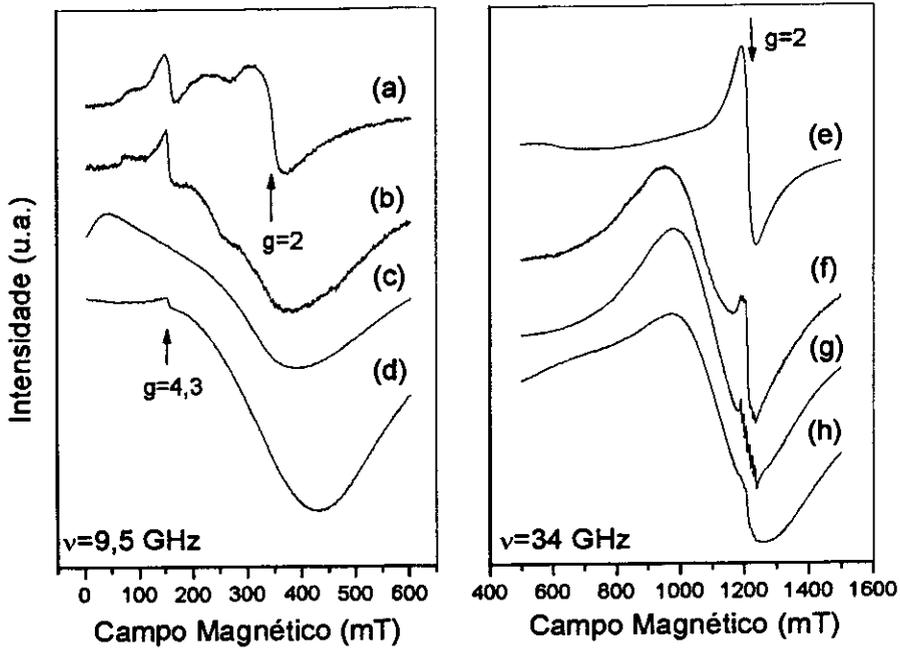


Figura IV.B.1.- Espectros de ESR obtidos de amostras geológicas de obsidiana de Pantelleria (a) e (e), Lipari (h) e (f), Sardenha (c) e (g), e Palmarola (d) e (h).

Superpostas à linha de FMR encontram-se as ressonâncias características de íons paramagnéticos isolados, tais como Fe^{3+} ($g \sim 4,3$ e $g \sim 2,0$) e Mn^{2+} ($g \sim 2,0$) em diferentes sítios na estrutura do vidro. O espectro do Mn^{2+} é facilmente identificado por apresentar seis linhas, devido à interação do elétron desemparelhado com o spin nuclear, $I=5/2$. Tal como na parte ferromagnética, a largura das linhas e intensidade destes espectros variam de amostra para amostra.

Os resultados de ESR serão apresentados a partir de uma análise do espectro ferromagnético seguido da parte paramagnética.

IV.B.1 Análise dos espectros de FMR

Lipari

À temperatura ambiente, em frequência de 9,5 GHz, as amostras geológicas da ilha de Lipari (Figura IV.B.2) e os objetos arqueológicos de obsidiana atribuída a Lipari por traços de fissão [1, 2] (Figuras IV.B.3 a IV.B.5) apresentam espectros de FMR com larguras de linha que variam de 260 mT a 350 mT, conforme mostra a Tabela IV.B.1. A forma da linha das amostras Serra d'Alto Tataranni 2, Murgecchia 3, Isola del Giglio 2, Catignano strutt. 5a-1, é similar às observadas por M.P. Ohoro [14], em amostras de vidros lunares e atribuídas a partículas multidomínio de ferro metálico. Entretanto, nestas amostras não se observa o estreitamento da linha de FMR quando os espectros são obtidos em frequência de 34 GHz indicando que o efeito da anisotropia devida à estrutura de multidomínios das partículas magnéticas não seria o único responsável pela variação da largura de linha de FMR. Este alargamento em frequência de 34 GHz, que nestas amostras produz sinais cuja largura se encontra na faixa de 340 mT a 635 mT poderia estar relacionado à contribuição da anisotropia magnetocristalina das partículas ferromagnéticas ou à mistura de fases ferromagnéticas.

Os espectros de FMR das demais amostras de Lipari são constituídos por linhas mais estreitas que as anteriores e assemelham-se às observadas por Bart et al. [5] em vidros vulcânicos (cinzas, obsidianas e pedra pomes) da própria ilha e cuja forma foi atribuída à presença de óxido de ferro, particularmente precipitados e partículas multidomínio de magnetita. Nestes espectros também houve aumento da largura de linha, com a mudança da frequência de ressonância, como mostra a Tabela IV.B.1.

Estas observações viriam reforçar a hipótese de que a variabilidade da forma e largura das linhas de FMR medidas nas amostras de Lipari pode estar relacionada à mistura de partículas de ferro metálico e óxido de ferro em diferentes proporções, assim como à presença de anisotropia magnetocristalina conforme sugere D. Griscom [15]. Por outro lado, o

comportamento diferenciado da largura de linha entre as amostras de Lipari constitui uma forte limitação para o uso destes parâmetros para identificar amostras desta região.

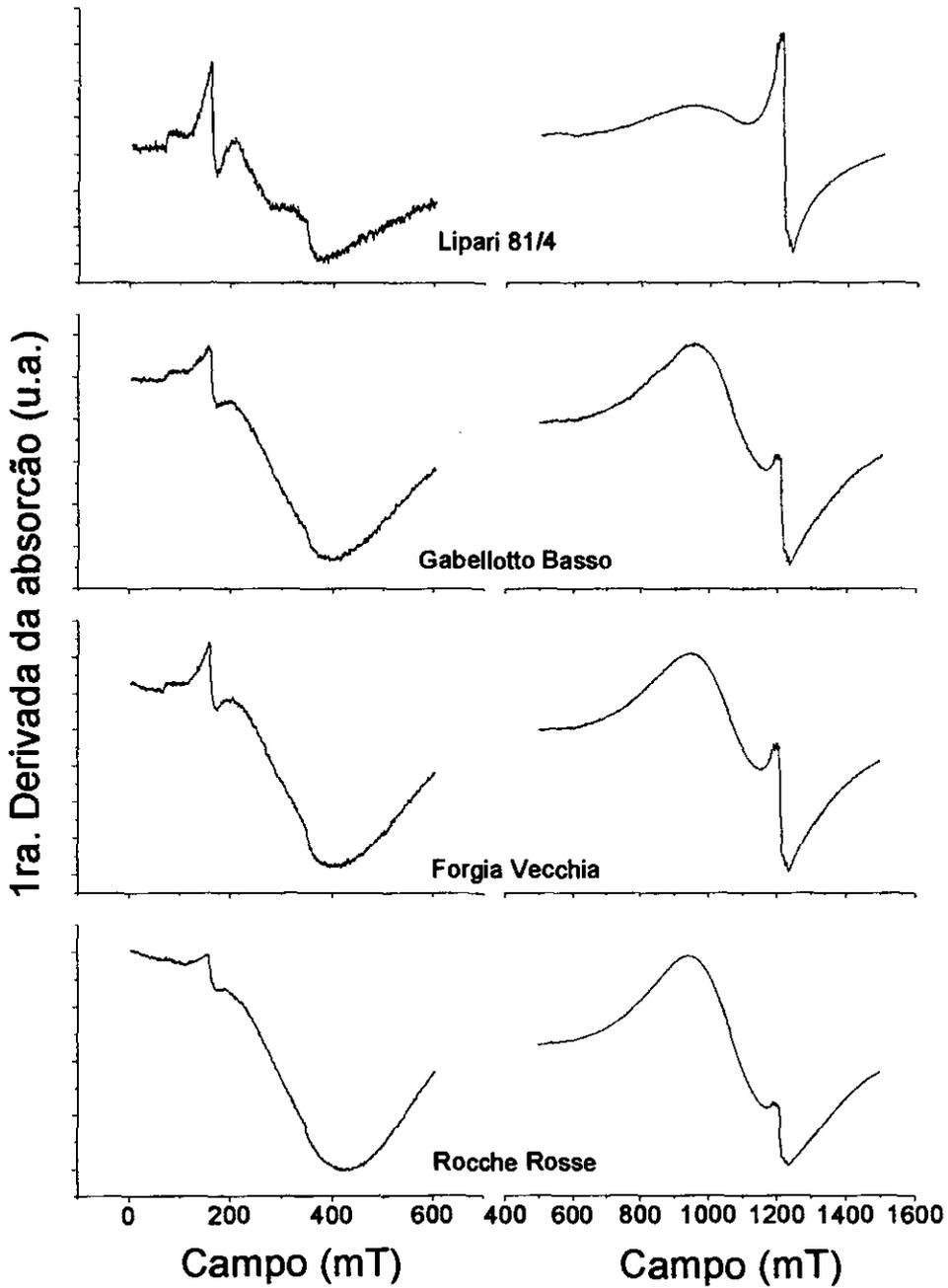


Figura IV.B. 2.- Espectros de ESR obtidos à TA em frequências de 9,5 GHz e 34 GHz das amostras geológicas de obsidiana de Lipari.

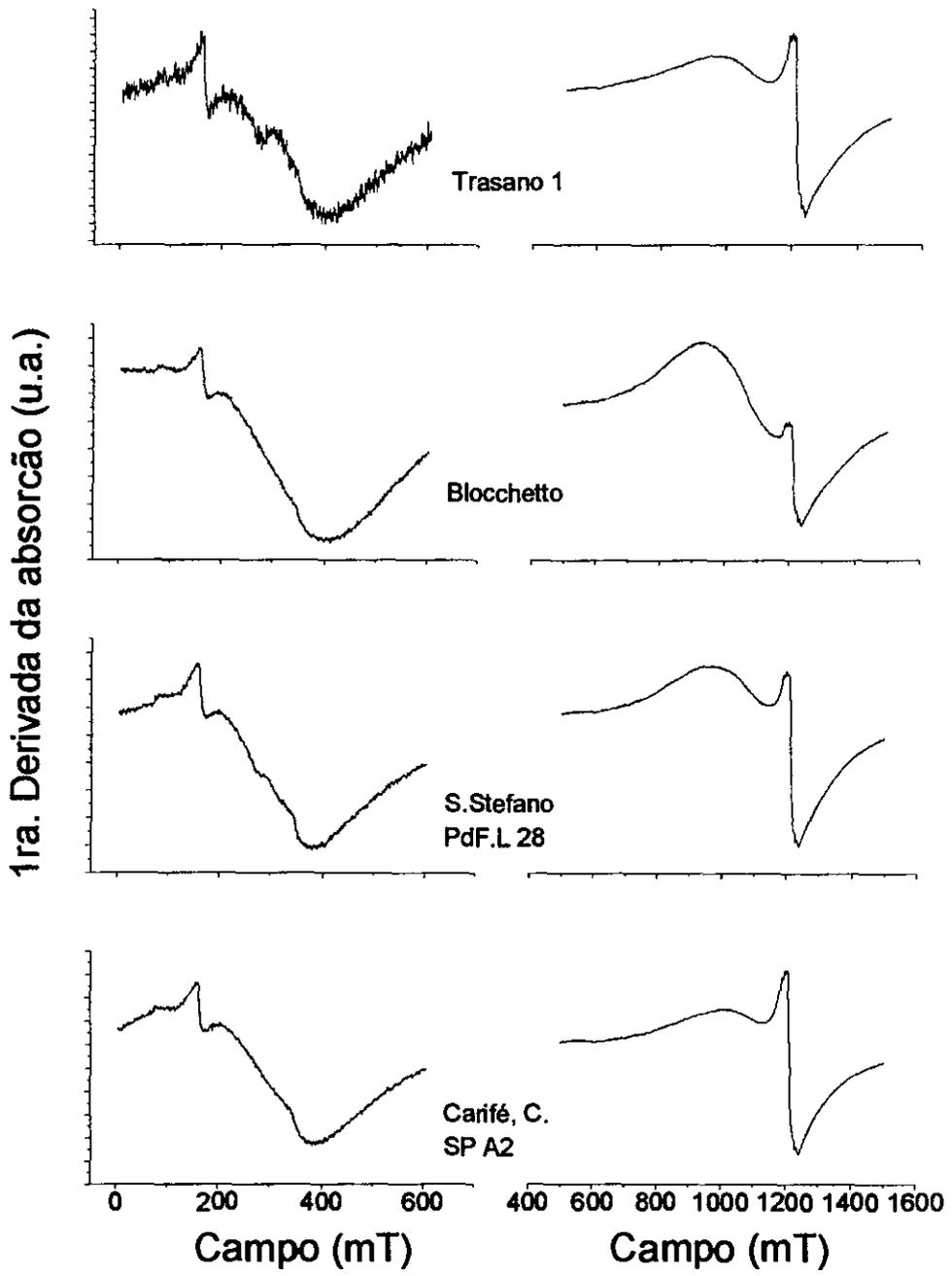


Figura IV.B. 3 Espectros de ESR, obtidos à TA em frequências de 9,5 GHz e 34 GHz, dos objetos de obsidiana atribuídos a Lipari.

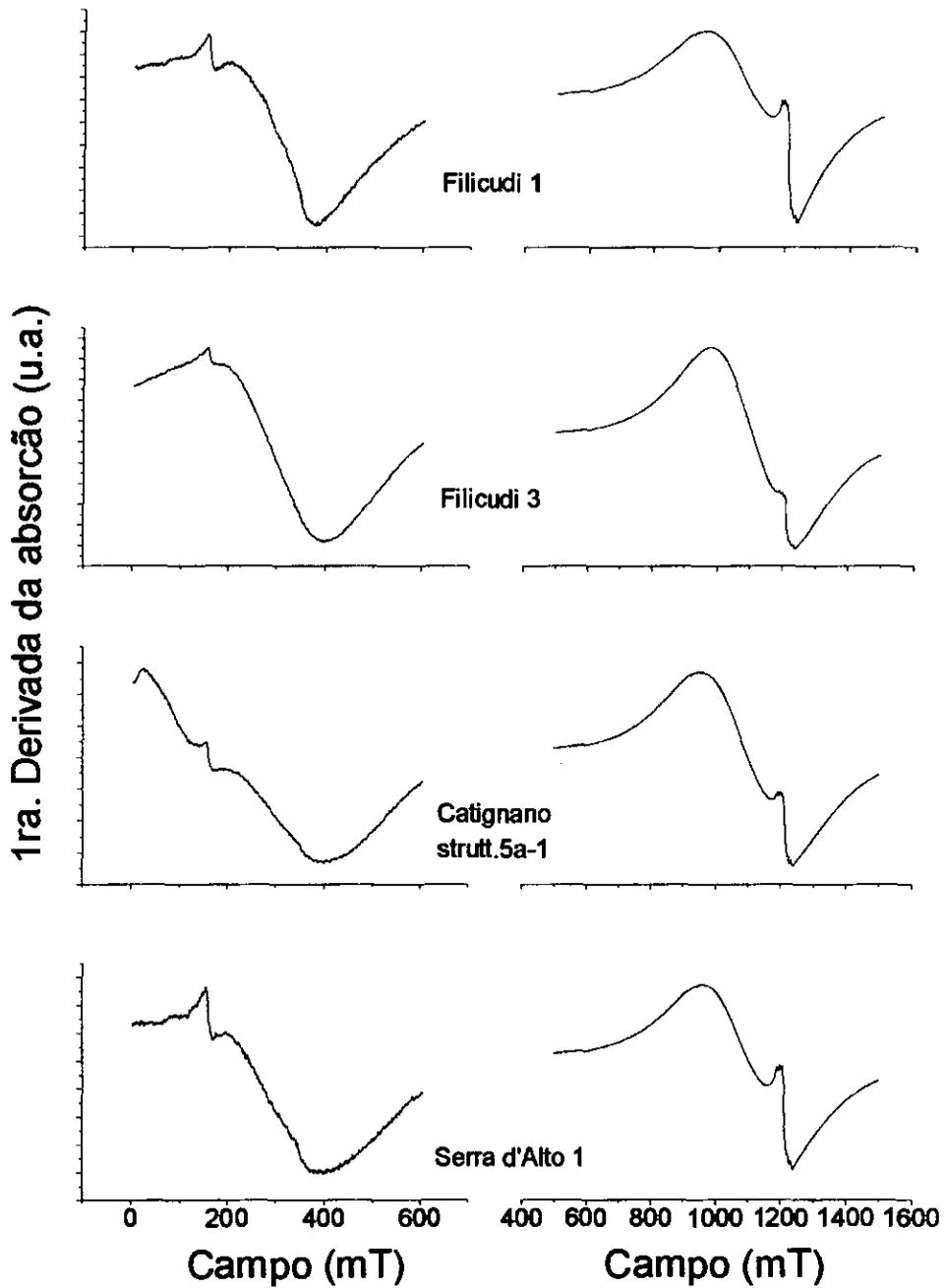


Figura IV.B. 4.-Espectros de ESR, obtidos à TA em frequências de 9,5 GHz e 34 GHz, dos objetos de obsidiana atribuídos a Lipari.

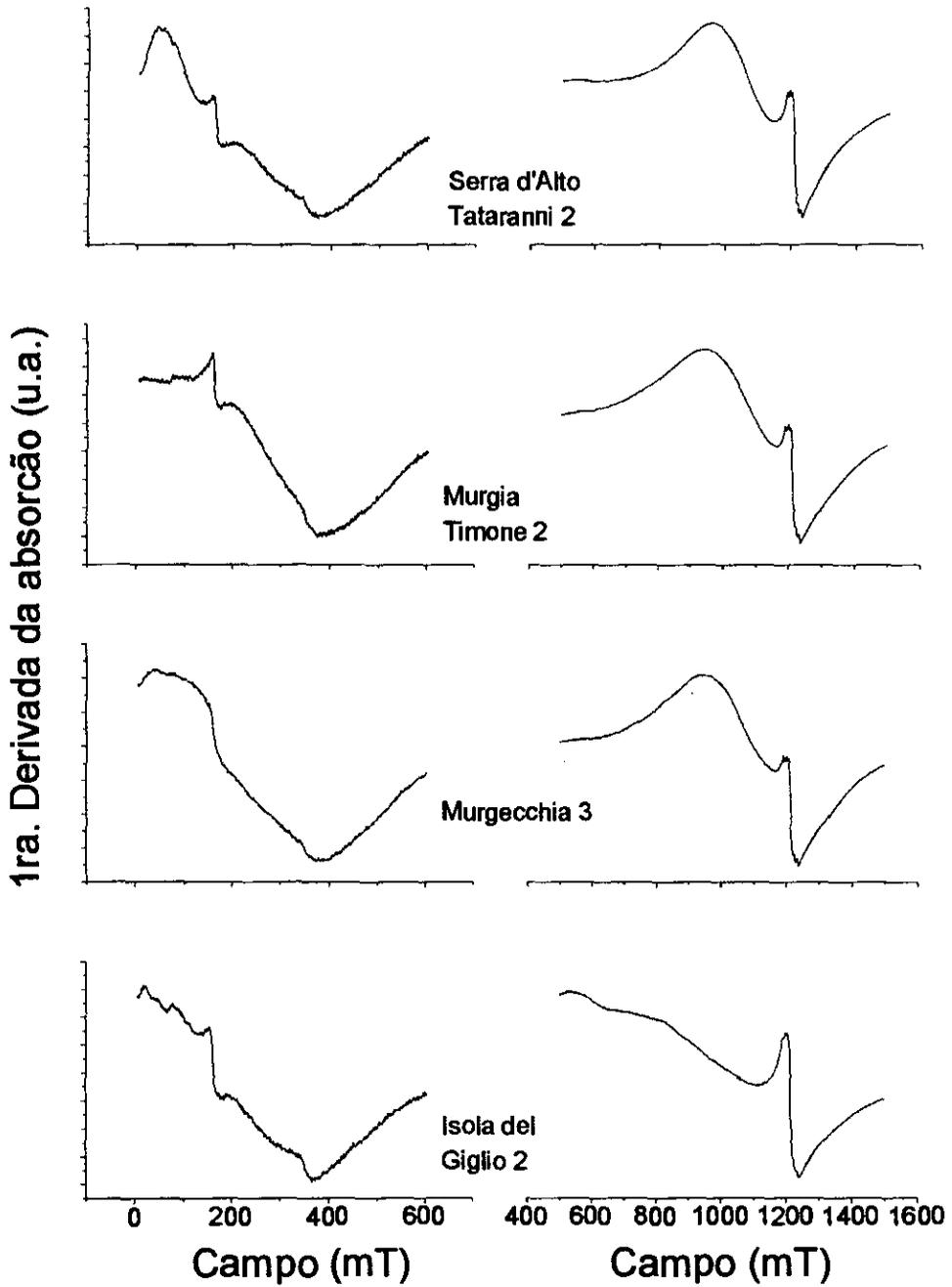


Figura IV.B. 5 Espectros de ESR, obtidos à TA em frequências de 9,5 GHz e 34 GHz, dos objetos de obsidiana atribuídos a Lipari.

Pantelleria

Os espectros das amostras de obsidiana de Pantelleria medidos à TA são mostrados nas Figuras IV.B.6 e IV.B.7. Nas amostras geológicas de Balata dei Turchi (BT), assim como em todos os espectros dos objetos arqueológicos atribuídos a Pantelleria, a contribuição da linha de FMR é pequena encontrando-se superposta a esta intensos espectros paramagnéticos, semelhantes aos observados por B. Camara [8] em vidros sintéticos de silicato e metais alcalinos (Li, Na, K e Cs) e por Bart et al. [5] nas frações remanescentes da separação magnética de cinzas vulcânicas de Lipari. Estes espectros serão discutidos na seção IV.B.2 junto com outros espectros paramagnéticos, destacando-se por enquanto que as obsidianas de Pantelleria se diferenciam facilmente das de outras ilhas em função dos espectros fortemente paramagnéticos.

Nas medidas em frequência de 34 GHz à TA de todas as amostras de Pantelleria é visível uma linha simétrica devida a ressonância paramagnética com $H_{res} = 1120$ mT ($g \sim 2,01$) e largura menor que 50 mT, que no caso da amostra Fossa della Pernice se superpõe a um espectro fraco de seis linhas de interação hiperfina atribuída a Mn^{2+} .

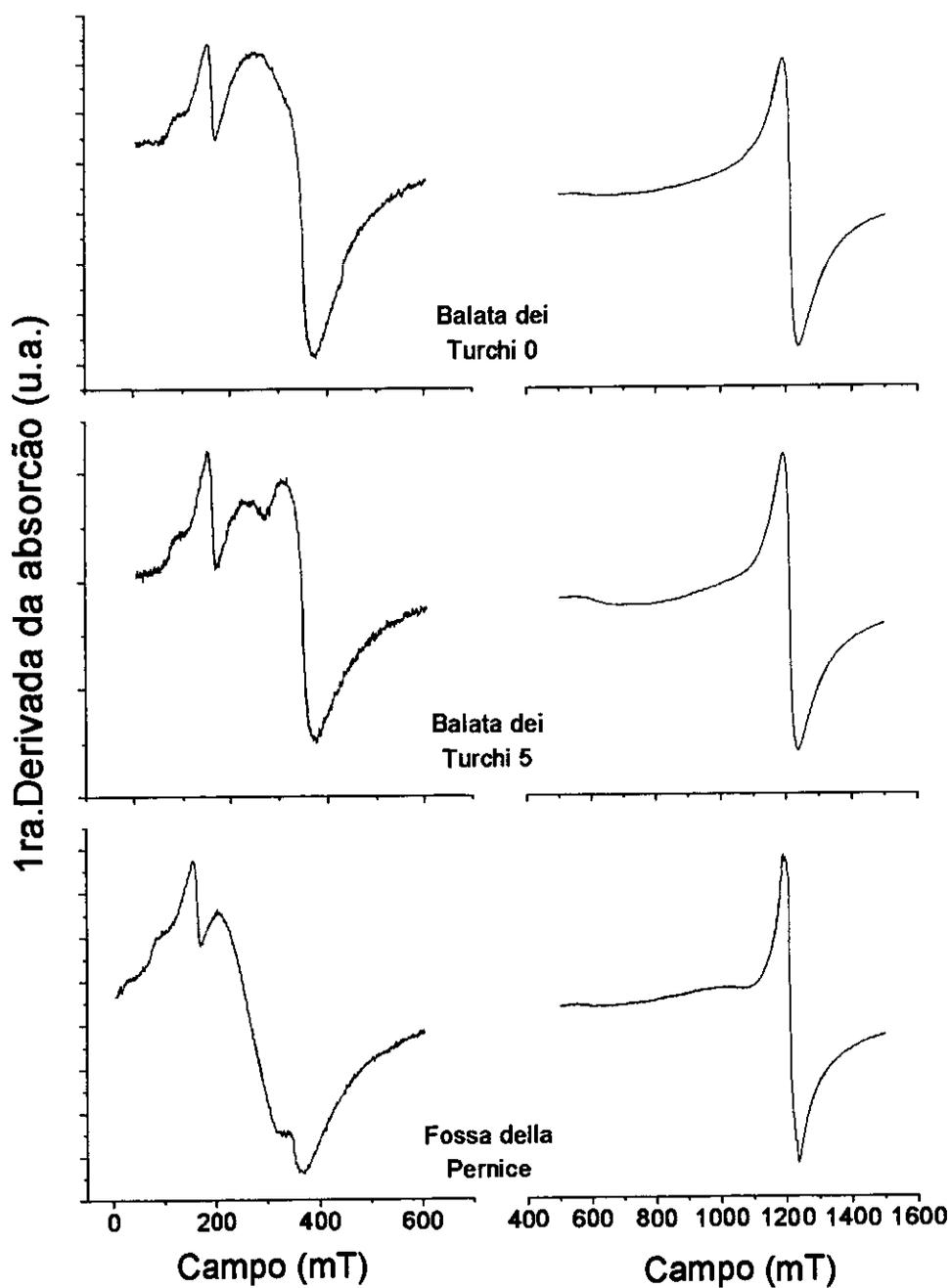


Figura IV.B. 6 Espectros de ESR obtidos à TA em frequências de 9,5 GHz e 34 GHz das amostras geológicas de obsidiana de Pantelleria.

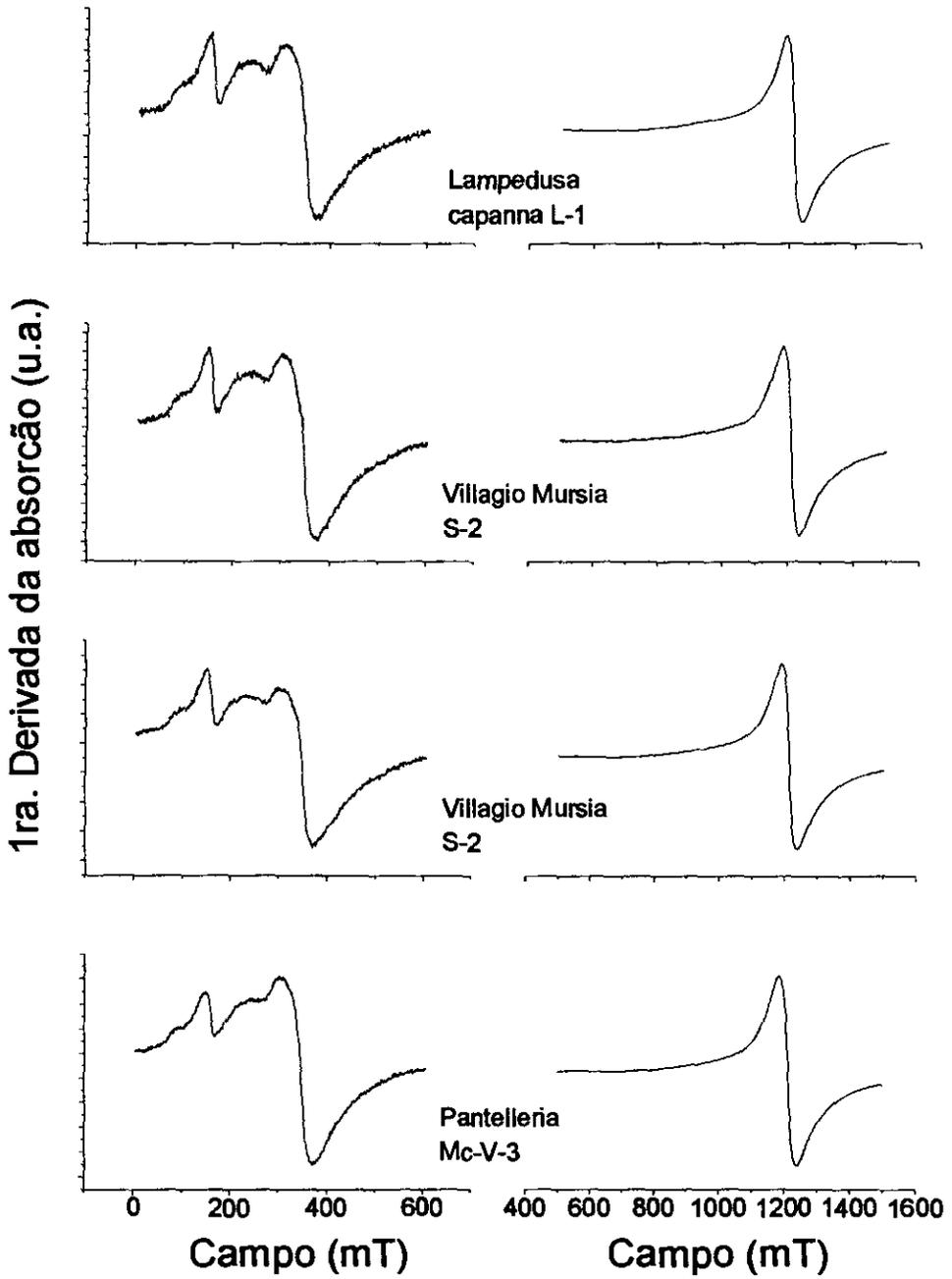


Figura IV.B.7 Espectros de ESR obtidos à TA em frequências de 9,5 GHz e 34 GHz dos objetos arqueológicos atribuídos a Pantelleria.

Sardenha

Os espectros das amostras geológicas da Sardenha (Monte Arci) são mostrados na Figura IV.B.8, onde vemos espectros de dois tipos. Os espectros das amostras Arci 6/81, Arci URS e Arci A36 que em frequência de 9,5 GHz apresentam uma linha de FMR intensa, com $H_{res} \sim 260$ mT e largura em torno de 300 mT. Esta largura aumenta de 25 a 40 % (Tabela IV.B.1) nas medidas em frequência de microondas de 34 GHz, como também foi observado e discutido nas amostras de Lipari. O segundo tipo de espectro é representado pela amostra Arci A3 que apresenta uma linha com maior anisotropia, cuja largura aumenta de 307 mT para 440 mT (43 %), quando mudamos a frequência de medida de 9,5 GHz para 34 GHz.

Entre os artefatos, podemos observar que as amostras Isolino 90-V-445, Mulino Moncione, Malandrone M6 (Figura IV.B.9) e Santa Caterina Pitinuri 3 possuem espectros mais simétricos, semelhantes aos observados nas amostras Arci 6/81 e Arci URS, enquanto a amostra Grotta dell'Onda 1 (Figura IV.B.10) exhibe um espectro com forte anisotropia, similar à amostra Arci A3. A amostra Isolino II, por sua vez, possui um espectro muito largo, semelhante ao observado nas amostras Catignano, Murgecchia 3 e Serra d'Alto Tataranni 2 cujos espectros podem ser atribuídos a partículas de ferro metálico. Como foi observado nas amostras de Lipari há um aumento da largura de linha ao medir em frequência de 34 GHz.

Entre os objetos arqueológicos da Sardenha destaca-se o de Santa Caterina Pitinuri 4 (Figura IV.B.10), que apresenta em ambas as bandas de frequência espectros magnéticos muito intensos e simétricos, cuja largura de linha (220 mT) é menor que a das outras amostras e também aumenta em espectros tirados em frequência de microondas de 34 GHz. A forma da linha de FMR desta amostra é semelhante à observada em obsidianas vermelhas ou substâncias magnéticas com partículas monodomínio [12, 15]. Nesta amostra observamos o aumento da largura de linha de 214 mT em banda X a 264 mT nas medidas em banda-Q. Esta amostra também apresentou espectros Mössbauer com forte contribuição magnética tanto à TA quanto a 4,2 K.

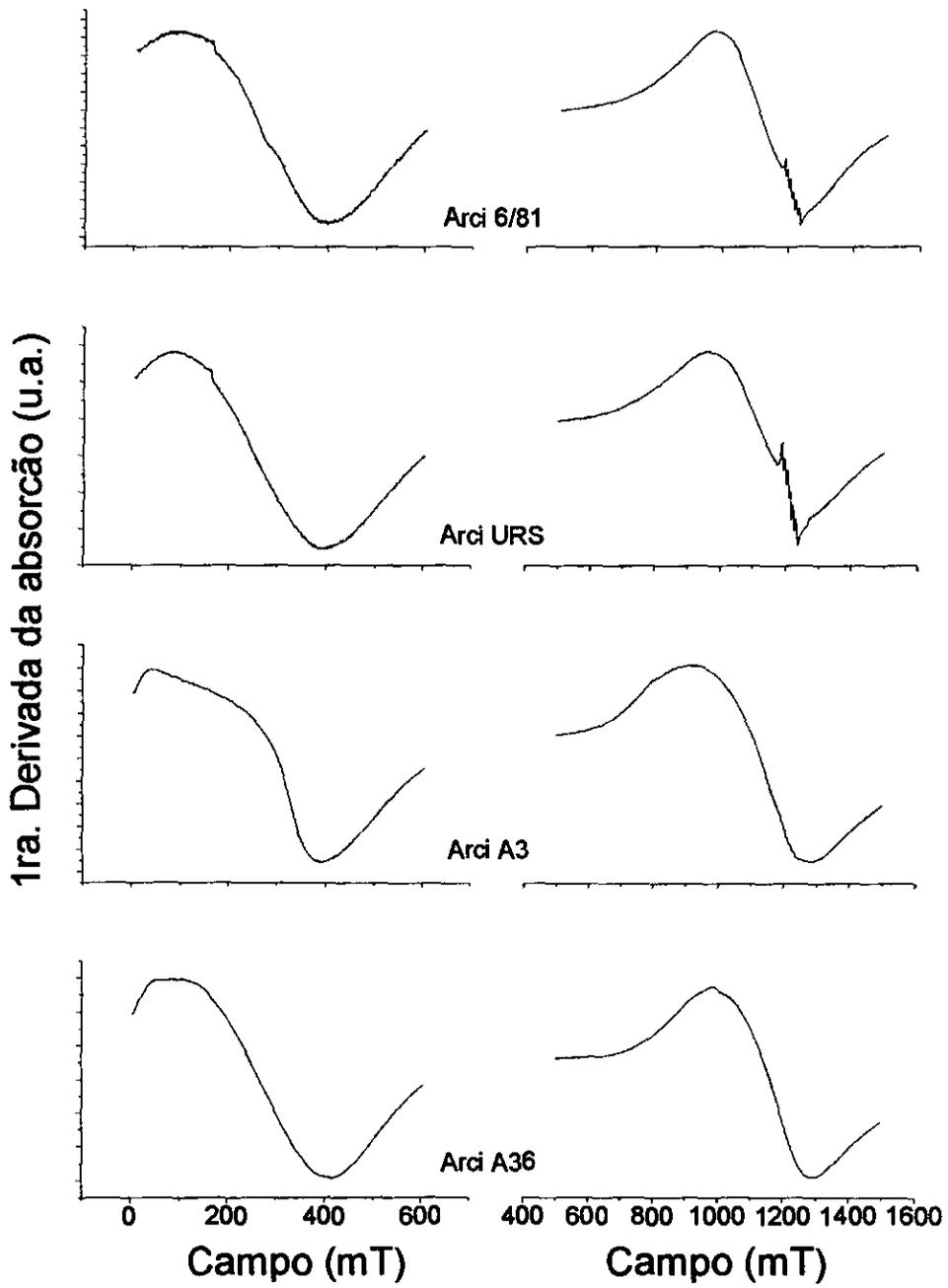


Figura IV.B. 8.- Espectros de ESR obtidos à TA em frequências de 9,5 GHz e 34 GHz das amostras geológicas de obsidiana da Sardenha.

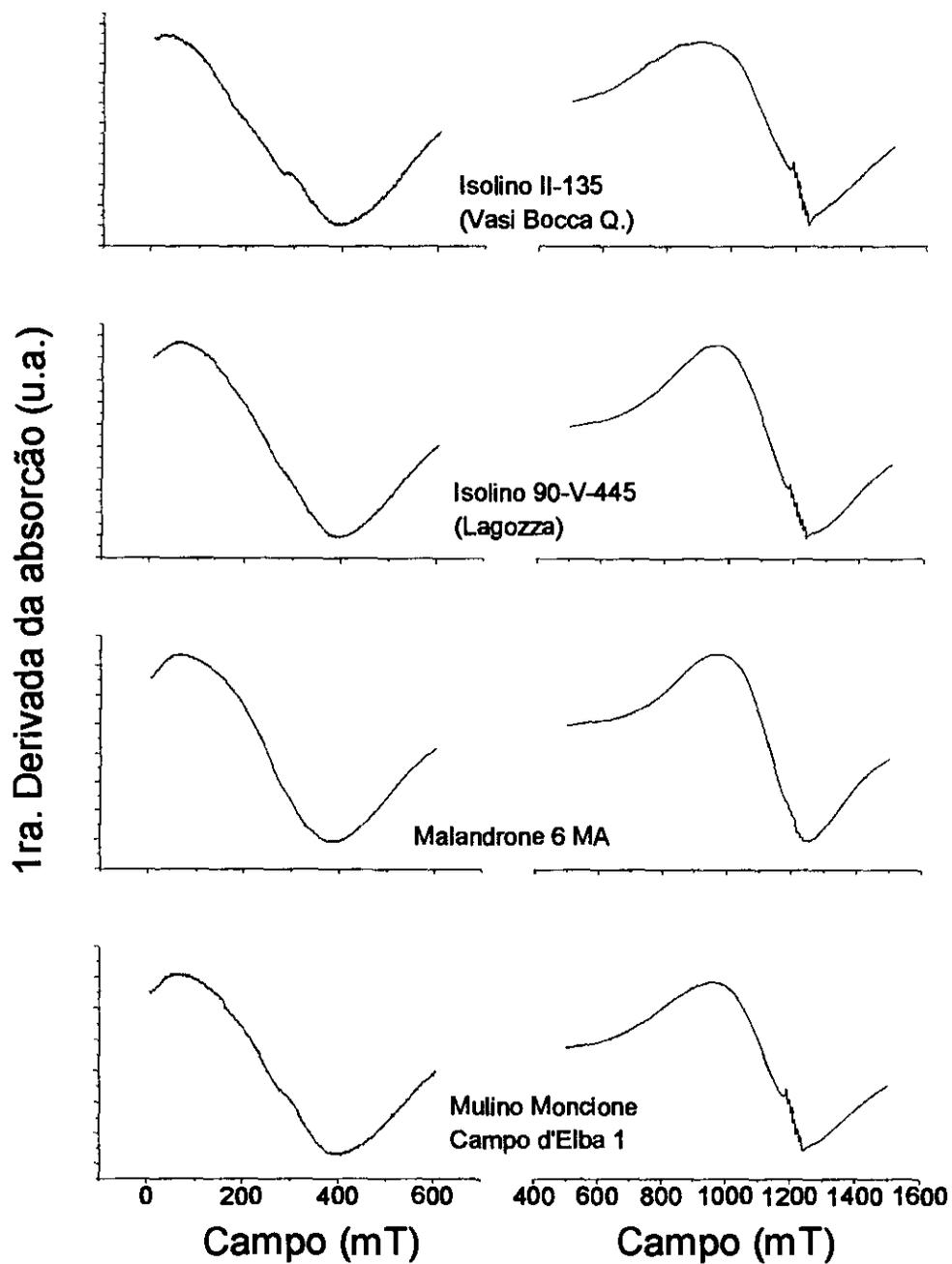


Figura IV.B. 9.- Espectros de ESR, obtidos à TA em frequências de 9,5 GHz e 34 GHz, dos objetos arqueológicos atribuídos a Sardenha.

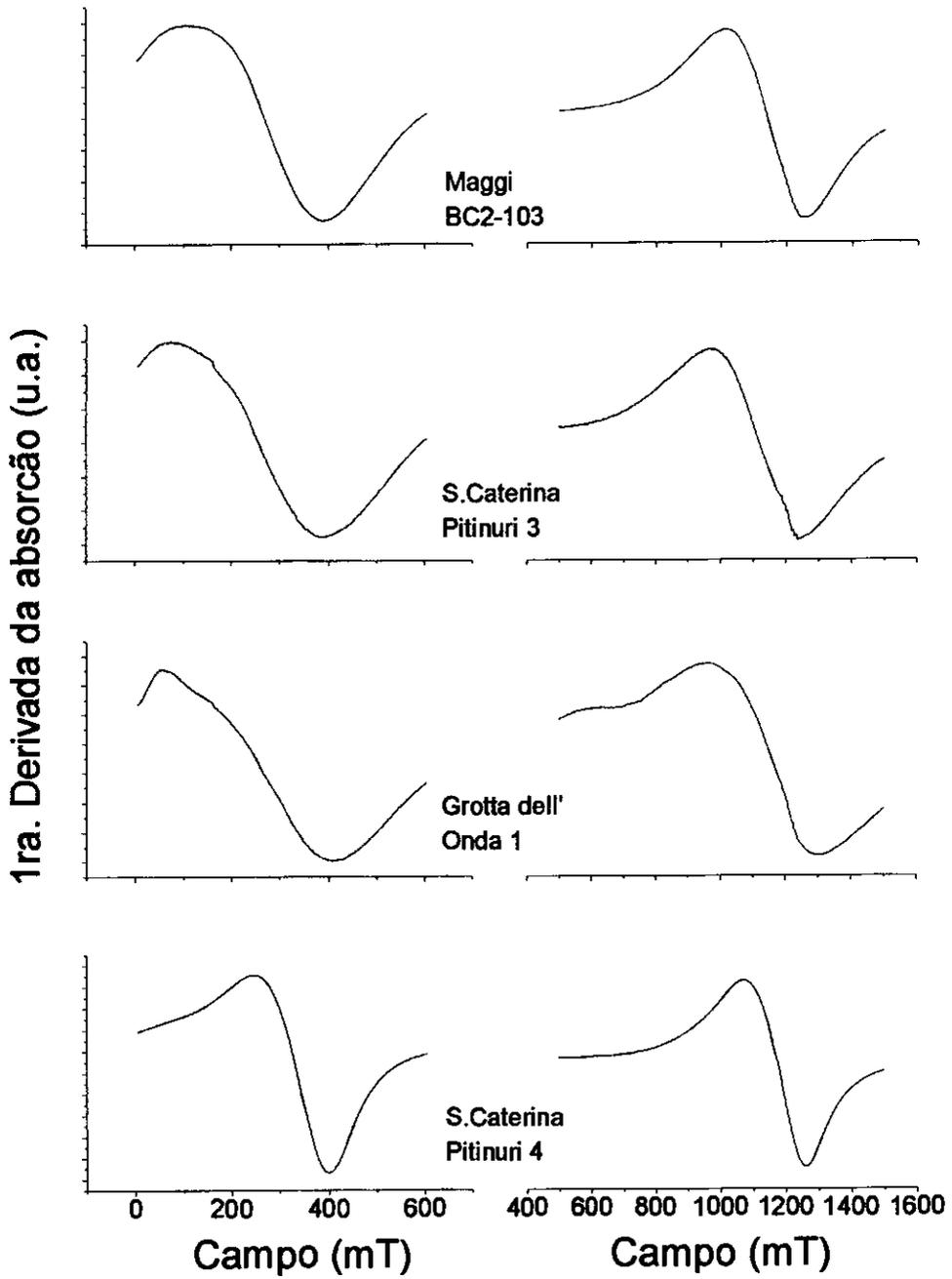


Figura IV.B. 10.- Espectros de ESR, obtidos à TA em frequências de 9,5 GHz e 34 GHz, dos objetos arqueológicos atribuídos a Sardenha.

Palmarola

As amostras de Palmarola La Marmotta 1570, La Marmotta 1712, Carifé Capitella SP B, Santo Stefano di Ortucchio Rim. Clan. 8, Carifé Capitella E3 Str.1 e Isola del Giglio 1 (Figuras IV.B.11 e IV.B.12) apresentam espectros de FMR de formas de linha muito semelhantes, com campos de ressonância na faixa de 257 mT a 269 mT e largura de linha entre 280 mT e 286 mT. Nas medidas em 34 GHz as larguras de linha aumentam para 330 mT e 375 mT.

As amostras La Marmotta '89 A VI e Carifé Capitella E3 str.1 apresentaram espectros ferromagnéticos menos intensos, muito semelhantes a alguns espectros de fontes e objetos de Lipari.

Entretanto, a única amostra geológica de Palmarola que estudamos, obtida do Monte Tramontana, apresenta à TA espectros (Figura IV.B.13) de FMR com forte anisotropia, não observada nos espectros dos objetos arqueológicos atribuídos à ilha. Esta anisotropia poderia ser responsável pelo aumento na largura da linha que passa de 310 mT (em 9,5 GHz) para 444 mT (em 34 GHz). O espectro obtido em banda-Q da amostra Monte Tramontana é semelhante aos obtidos para os objetos atribuídos a Palmarola, embora esta semelhança não possa ser observada em banda-X.

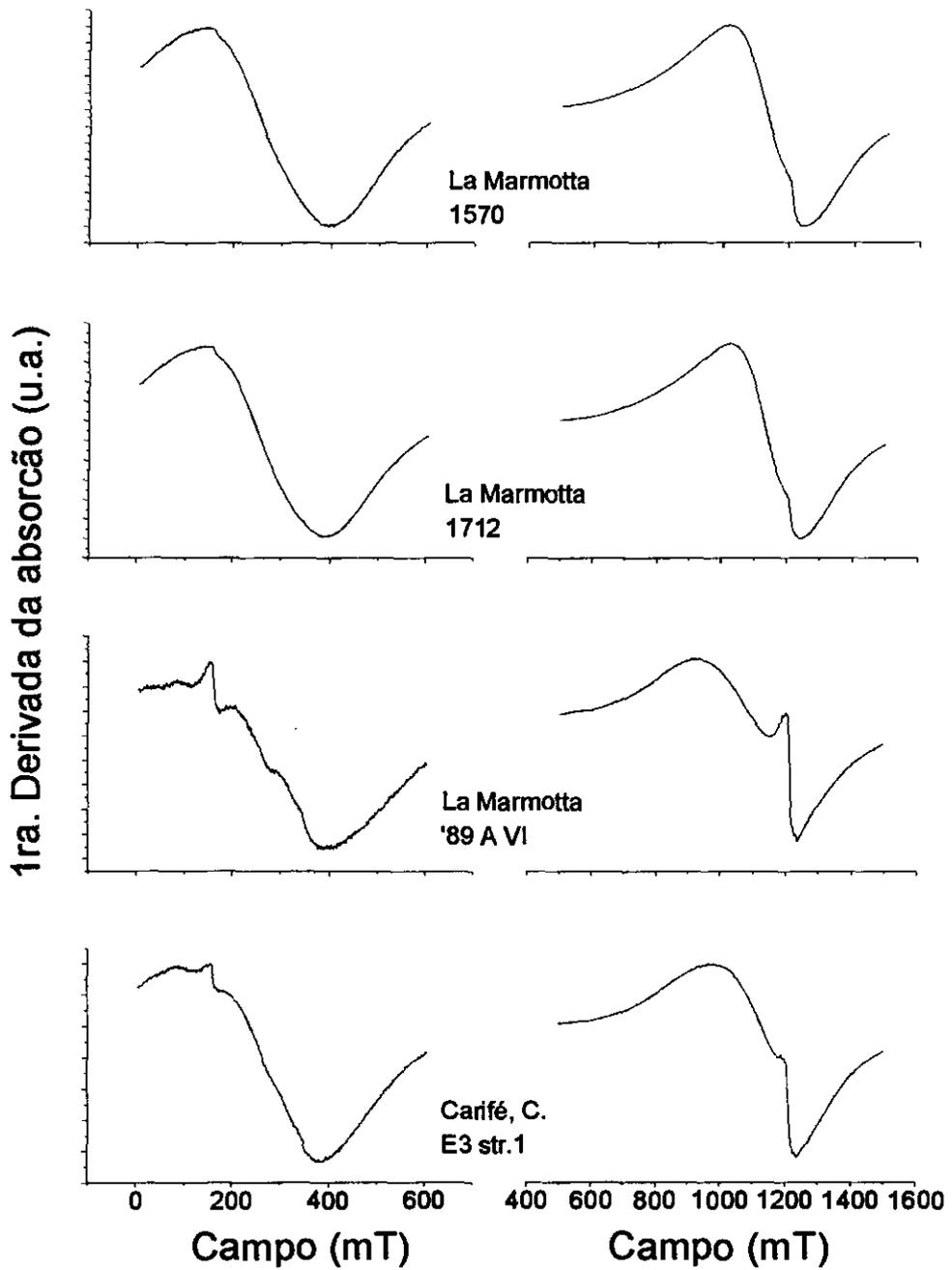


Figura IV.B. 11.- Espectros de ESR, obtidos à TA em frequências de 9,5 GHz e 34 GHz, dos objetos arqueológicos atribuídos a Palmarola.

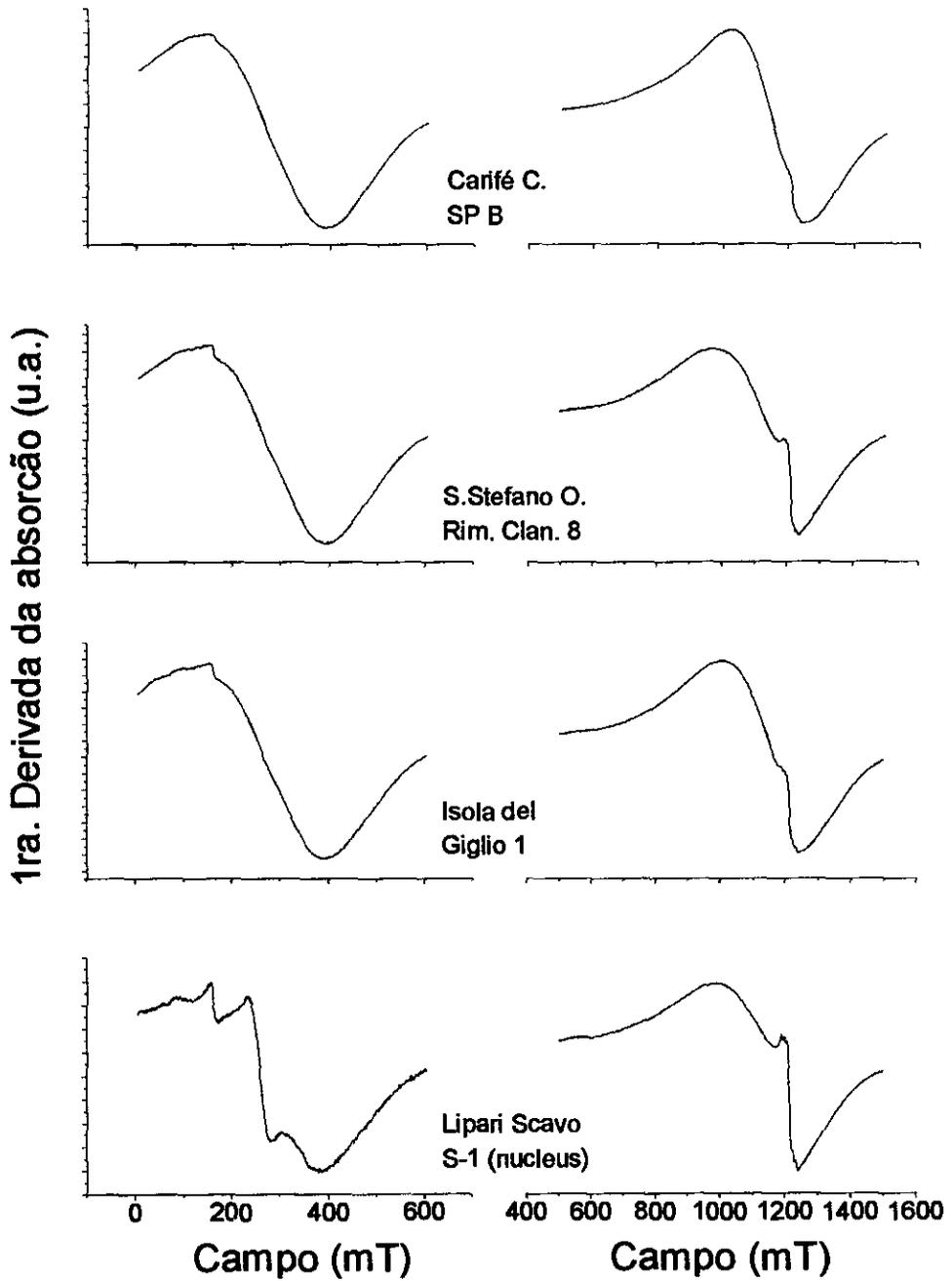


Figura IV.B. 12.- Espectros de ESR, obtidos à TA em frequências de 9,5 GHz e 34 GHz, dos objetos arqueológicos atribuídos a Palmarola, exceto a amostra Lipari Scavo S-1 atribuída a Lipari.

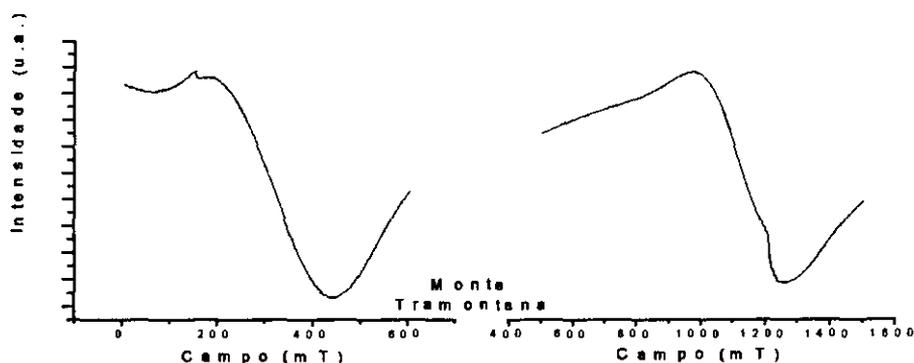


Figura IV.B. 13.- Espectros de ESR, obtidos à TA em frequências de 9,5 GHz e 34 GHz, da amostra geológica de obsidiana do Monte Tramontana em Palmarola.

Desta descrição dos espectros de FMR de obsidiana das ilhas mediterrâneas tirados à TA e em ambas as frequências, podemos verificar que somente amostras de Pantelleria apresentaram espectros similares entre si e bem diferenciados das amostras das demais ilhas. Em relação às amostras das ilhas de Lipari e Sardenha os espectros possuem uma forte contribuição da fração ferromagnética e seriam constituídos pela superposição de linhas de ressonância devidas a fases magnéticas diferentes. A similaridade entre os espectros de algumas delas permite fazer uma identificação entre amostras e formar pequenos grupos. Mas a variedade de formatos observados, somada ao restrito número de amostras estudadas, impede em outros casos estabelecer analogias entre os espectros, como acontece no caso das amostras Santa Caterina Pitinuri 4 e Lipari Scavo S-1, que exibem espectros muito diferentes dos de outras amostras.

AMOSTRA	FMR				EPR
	Banda-X		Banda-Q		$g=4,3$
	Γ (mT)	H_{res} (mT)	Γ (mT)	H_{res} (mT)	Γ (mT)
Forgia Vecchia	304	287	389	1085	16
Gabellotto Basso	303	275	383	1090	16
Rocche Rosse	325	283	376	1080	16
Lipari Scavo S-1 (Nucleus)	260	260	374	1149	
Filicudi 1	275	289	376	1105	
Filicudi 3	285	284	343	1111	
Gabellotto Artefact	301	265	384	1089	
Catignano strutt. 5a-1	343	257	370	1092	16
Serra d'Alto 1	300	278	379	1100	
Serra d'Alto Tataranni 2	322	217	381	1089	
Murgia Timone 2	303	269	404	1090	
Murgecchia 3	309	211	386	1095	
Isola del Giglio 2	303	211	635	988	18
Trasano 1	303	308	404	1120	
Blocchetto	309	278	403	1089	
Carife, Cappitella SP A 2	287	278	330	1151	
S. Stefano O. PdF.L. 28	282	265	386	1159	
Arci A3	307	303	440	1117	6
Arci 6/81	301	261	354	1111	6
Arci A36	311	265	390	1151	6
Isolino 90-V-445	316	251	391	1112	
Isolino II-135	324	234	442	1089	
Mulino Moncioni	318	254	400	1116	
Malandrone 6 MA	298	251	372	1121	10
Grotta dell' Onda	324	265	452	1135	9
Monte Tramontana	311	319	444	1107	
La Marmotta 1712	279	257	335	1131	
La Marmotta '89 A VI	308	268	419	1102	18
Carife, Cappitella E3 Str. 1	286	263	375	1133	18
Isola del Giglio 1	286	267	347	1143	
S. Stefano O. Rim. Clan. 8	283	269	372	1131	
Carife, Cappitella SP B	280	269	336	1143	16
BT0					19 *
BT5					20 *
Fossa della Pernice					15
Lampedusa					20 *
V. Mursia S1					20 *
V. Mursia S2					21 *
Mc-V-3					20 *

Tabela IV.B.1.- Valores de H_{res} e largura (Γ) das linhas de FMR medidas nos espectros de ESR obtidos à TA em frequências de 9,5 GHz (banda-X) e 34 GHz (banda-Q) das amostras de obsidiana geológica e objetos arqueológicos das ilhas mediterrâneas. A largura da linha de EPR em $g=4,2$ foi medida nos espectros a 5 K exceto nas amostras indicadas com *, onde a largura foi medida nos espectros de banda- X à TA.

IV.B.2 Dependência do sinal de FMR com a temperatura

Os estudos feitos por D. Griscom [15] sobre vidro sintético com precipitados ferromagnéticos mostraram que o comportamento teórico esperado para a intensidade da linha de FMR em amostras de magnetita difere do observado para partículas ou precipitados de ferro metálico, como mostra a Figura IV.B.14. Enquanto a intensidade é sempre crescente com a temperatura, em amostras contendo partículas de ferro metálico, para partículas de óxido de ferro (magnetita) ela cresce inversamente com T até a temperatura de Verwey (~120 K) diminuindo bruscamente para temperaturas menores.

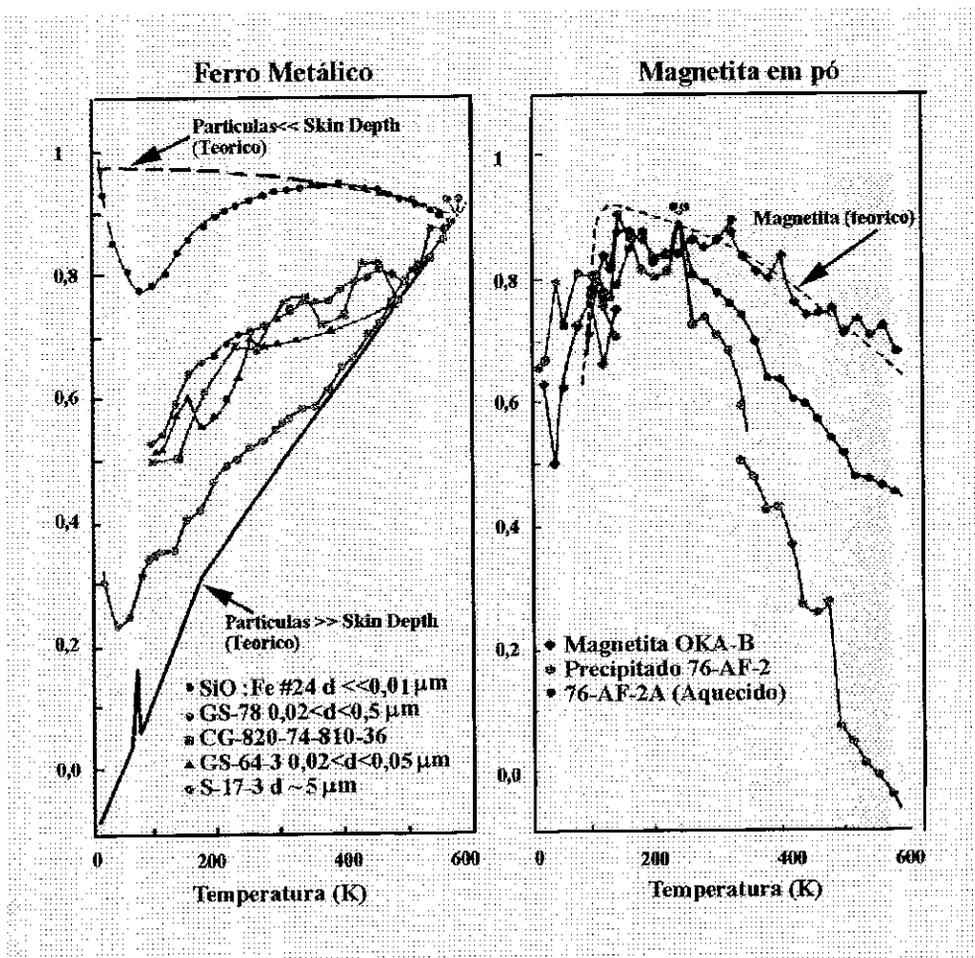


Figura IV.B.14.- Comportamento da intensidade do sinal de FMR (integral) em função da temperatura de medida, observados por D. Griscom para precipitados de ferro metálico e magnetita em vidros sintéticos [15].

Em sistemas pouco homogêneos como a obsidiana, onde além da composição química complexa devemos levar em conta as condições de formação do vidro tais como, a fugacidade de oxigênio, a taxa de resfriamento e a probabilidade de a amostra ter sido submetida a aquecimentos posteriores à sua formação, dificilmente poderemos observar comportamentos semelhantes aos registrados em substâncias puras sintetizadas em condições controladas. Por isto, mais que procurar determinar através do comportamento da intensidade da linha de FMR com a temperatura, o tipo (ou tipos) de partícula ferromagnética presente nas amostras de obsidiana, procuraremos estabelecer tendências que nos permitam distinguir amostras provenientes de lugares diferentes. Para tal, nos basearemos na hipótese de que as partículas, precipitados e suas misturas, formados nas mesmas condições e com taxas de resfriamento similares, e a partir de líquidos magmáticos de mesma composição química, possuem comportamento ferromagnético similares.

Para estudar a intensidade da linha de FMR em função da temperatura medimos as amostras entre TA e 5 K em intervalos de 20 K. Como os espectros obtidos são uma superposição de linhas de FMR e EPR, foi preciso subtrair do espectro total a parte correspondente ao sinal de EPR. Para isto subtraímos o espectro medido à temperatura ambiente daquele obtido a 20 K, multiplicado por um fator adequado. A intensidade da absorção foi determinada através da integral do espectro de FMR resultante, corrigindo-se o nível zero de absorção. Este procedimento foi aplicado aos espectros obtidos entre TA e 60 K das amostras geológicas de Lipari (Forgia Vecchia, Gabelotto Basso e Rocche Rosse), Sardenha (Monte Arci 6/81, Arci A3 e Arci A36) e Palmarola (Monte Tramontana). Os resultados podem ser vistos na Figura IV.B.15.

Nas amostras Gabelotto Basso, Forgia Vecchia e Rocche Rosse da ilha de Lipari, podemos observar que a intensidade cresce continuamente com a temperatura até aproximadamente 220 K, mudando a taxa de crescimento em temperaturas superiores. Este tipo de comportamento foi observado por D. Griscom [15] em amostras de vidro lunar onde através de microscopia eletrônica detectou-se mistura de óxido de ferro e ferro metálico.

Nas amostras da Sardenha, a intensidade do sinal de FMR também é função crescente no intervalo de temperatura entre 60 K e 150 K. Na amostra Arci 6/81 a intensidade do sinal decresce a partir de 150 K enquanto nas amostras Arci A3 e Arci A36 observa-se uma mudança na inclinação da curva, que se mantém crescente até a temperatura máxima alcançada

na nossa experiência (290 K). Este comportamento diferenciado do sinal de FMR poderia ser devido à presença de misturas de ferro metálico e óxido de ferro, porém em proporções diferentes para estas amostras e para as amostras de Lipari.

A curva de intensidade do sinal de FMR em função da temperatura da amostra Monte Tramontana de Palmarola, apresentou um comportamento semelhante ao esperado para óxido de ferro, com tendência crescente entre 60 K e 120 K e decrescente para temperaturas maiores. A temperatura na qual o sinal FMR alcança a máxima intensidade (120 K) coincide com a temperatura de Verwey da magnetita indicando que nesta amostra a fração ferromagnética seria constituída principalmente por este mineral.

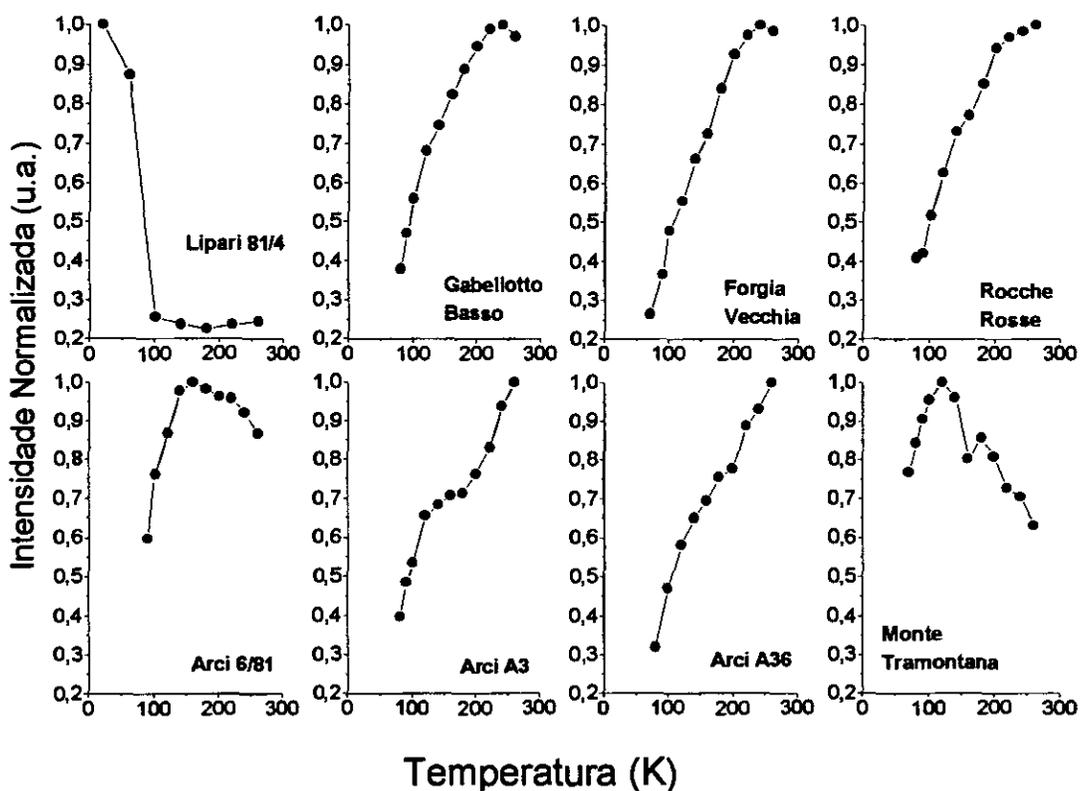


Figura IV.B.15.- Intensidade do espectro de ressonância ferromagnética em função da temperatura de medida, das amostras geológicas de obsidiana de Lipari (Gabellotto Basso, Forgia Vecchia), Sardenha (Monte Arci 6/81, Arci A3 e Arci A36) e Palmarola (Monte Tramontana). A intensidade do espectro de ESR da amostra Lipari 81/4 vs T, que apresenta o comportamento típico das espécies paramagnéticas também pode ser observado. A linha que une os pontos é somente um guia visual.

Na Figura IV.B.16 mostramos os gráficos da intensidade do sinal de FMR em função de temperatura, para amostras de obsidiana de objetos arqueológicos atribuídos às ilhas a partir da caracterização pela técnica de traços de fissão. Nela vemos que o comportamento registrado na amostra Catignano é semelhante ao observado nas amostras geológicas de Lipari. Nas amostras Malandrone e Santa Caterina Pitinuri 4, da Sardenha, a mudança na tendência acontece entre 120 K e 150 K, e na amostra Grotta dell' Onda 1 a superposição do comportamento tipo magnetita e ferro metálico é muito clara. As amostras de Palmarola Carifé E3, La Marmotta '89 A VI e Carifé SP B apresentam gráficos de intensidade do espectro de FMR versus temperatura com uma região de patamar entre 180 K e 280 K, mostrando uma tendência decrescente a temperaturas maiores.

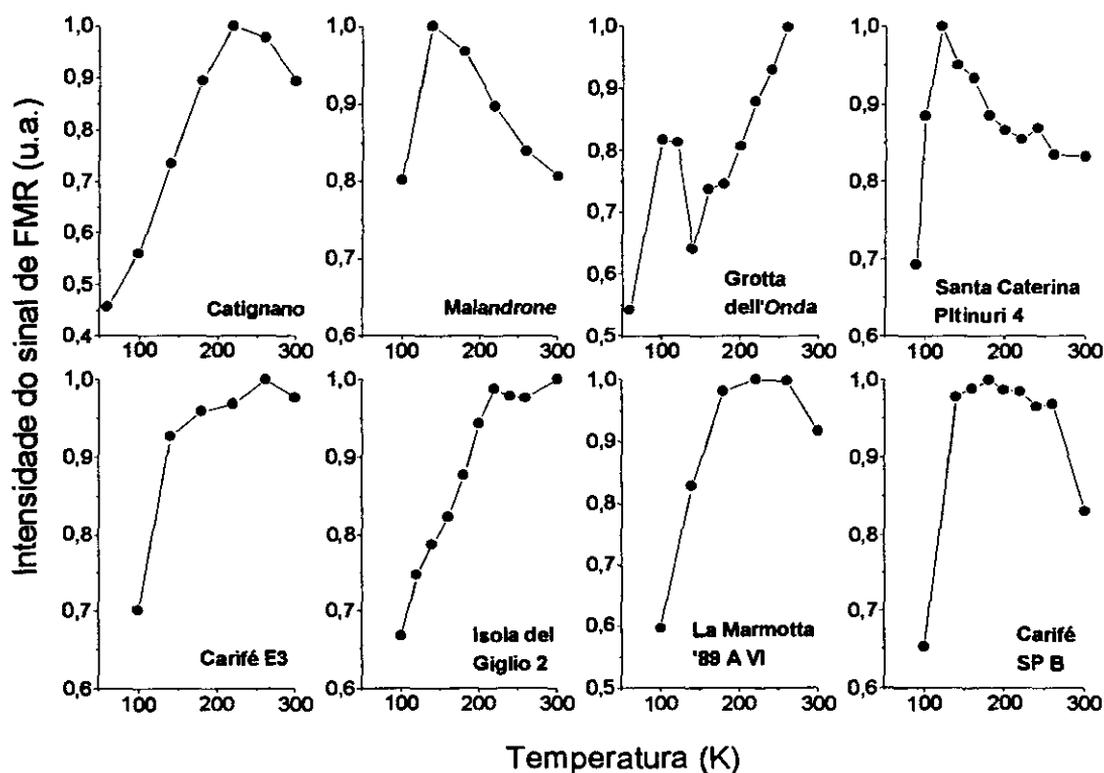


Figura IV.B. 16.-Intensidade do espectro de ressonância ferromagnética em função da temperatura de medida, em amostras de obsidiana atribuídas a Lipari (Catignano, I. del Giglio 2), Sardenha (Malandrone, Grotta dell'Onda e S. Caterina Pitinuri 4) e Palmarola (Carifé E3, La Marmotta '89 e Carifé SP B). A linha que une os pontos é somente um guia visual.

Os comportamentos observados nas Figuras IV.B.15 e IV.B.16 são coerentes com algumas das observações feitas por P.I. Kayani et al. [11] usando elétrons retroespalhados, que no caso da amostra de Palmarola mostraram a presença de magnetita e ferro metálico. A mistura de ferro metálico e óxido de ferro sugerida pelos gráficos das Figuras IV.B.15 e IV.B.16 pode ser a causa dos espectros magnéticos mal resolvidos observados nos espectros Mössbauer das amostras de Lipari, e Sardenha.

D. Griscom [16] ressalta que na identificação de fases magnéticas desconhecidas usando FMR é importante também estudar a dependência do campo de ressonância e da largura de linha com a temperatura e a frequência de microondas.

Entretanto, em amostras contendo misturas de fases o estudo da largura da linha de FMR e do campo de ressonância em função da temperatura deve ser analisado com cautela, pois a linha de FMR que medimos é o resultado da superposição de contribuições das diferentes fases magnéticas. Como a maioria das amostras estudadas neste capítulo apresentam mistura de fases magnéticas, o comportamento da largura da linha e do campo de ressonância das linhas de FMR em função da temperatura será analisado de um ponto de vista apenas comparativo, procurando-se estabelecer semelhanças entre as amostras da mesma proveniência.

Nas Figuras IV.B.17 e IV.B.18 mostramos os gráficos de largura da linha de FMR em função da temperatura de medida, obtidos para algumas das amostras de obsidiana das ilhas mediterrâneas. Observa-se nos gráficos que em quase todas as amostras analisadas a largura de linha em função da temperatura de medida apresenta comportamento semelhante ao indicado por E. A. Turov [17] para diversos tamanhos de partículas de ferritas de spinel com íons Fe^{2+} e Fe^{3+} em sítios octaedrais, onde a largura de linha diminui com a temperatura.

Observando com maior detalhe vemos na Figura IV.B.17 que as amostras da Sardenha, Arci A3 e Arci A36 e Grotta dell' Onda 1 apresentam comportamentos semelhantes; onde a largura de linha aumenta entre 70 K e 200 K e diminui entre 260 K e TA. As mesmas tendências foram observadas na largura da linha de FMR dos espectros das amostras Gabelotto Basso e Forgia Vecchia de Lipari. Na amostra Santa Caterina Pitinuri 4 a linha de FMR segue um comportamento semelhante até 100 K, aumentando a largura da linha para

temperaturas menores como foi observado por Malhotra et al. [18] em amostras de carvão com impurezas de magnetita.

Nas amostras Arci 6/81 e Malandrone M6 a largura da linha de FMR apresentou em geral uma tendência a diminuir com a temperatura.

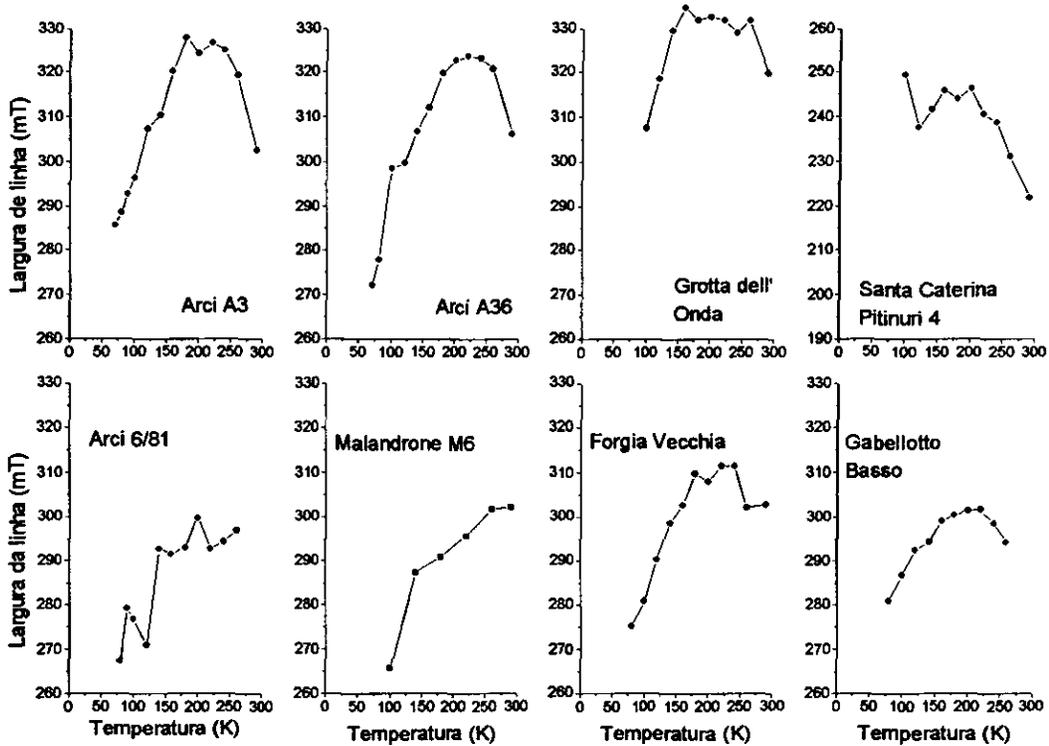


Figura IV.B.17.- Gráficos de largura de linha em função da temperatura de medida obtidas para amostras geológicas e arqueológicas das ilhas Mediterrâneas.

Na Figura IV.B.18 observamos os resultados obtidos com as amostras de Palmarola Monte Tramontana, Carifé SP B, Carifé E3, que exibem curvas semelhantes crescentes até 220 K e decrescentes para temperaturas maiores. La Marmotta '89 apresenta uma linha de FMR sempre crescente com a temperatura no intervalo considerado, assim como as amostras Rocche Rosse e Catignano. É importante mencionar que a diminuição da largura da linha de FMR com o abaixamento da temperatura da amostra pode ser também observada em metais ferromagnéticos tais como Fe, Ni e suas ligas [17]. No caso da amostra Isola del Giglio 2 observa-se que a largura de linha se mantém quase constante com um pequeno incremento entre 200 K e 100 K.

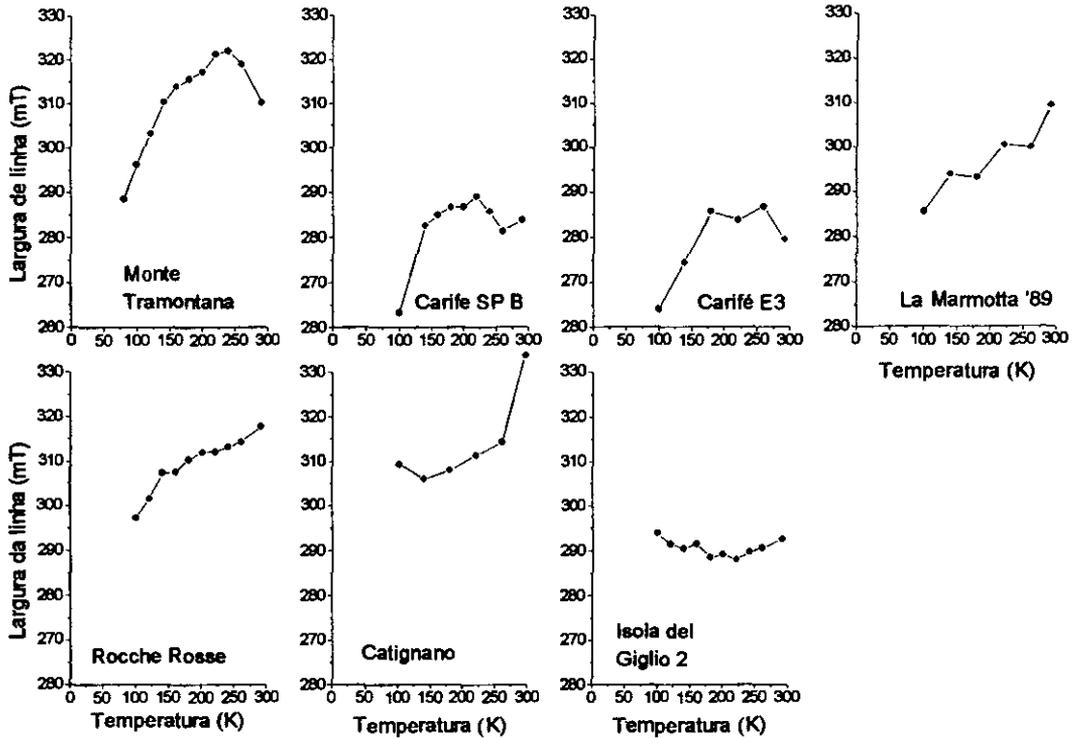


Figura IV.B.18.- Gráficos de largura de linha em função da temperatura de medida obtidas para amostras geológicas e arqueológicas das ilhas mediterrâneas.

O campo ressonante diminui com a diminuição da temperatura da amostra, como pode ser observado na Figura IV.B.19, o que corresponde a um incremento do fator g , como observado por V. Sharma [19] que mediu o incremento no fator g entre 2 e 3 com a diminuição da temperatura de medida em magnetita oxidada, enquanto que a magnetita estequiométrica apresentou valores em torno de 4 para medidas realizadas na faixa de 120 K a 60 K. Entretanto, o campo de ressonância apresenta um comportamento pouco uniforme entre amostras da mesma região, o que pode ser devido à superposição de linhas correspondentes a diferentes fases, e dentro destas, a partículas de tamanhos diferentes. Como consequência, este parâmetro pouco contribui para a diferenciação de amostras de origem diferente.

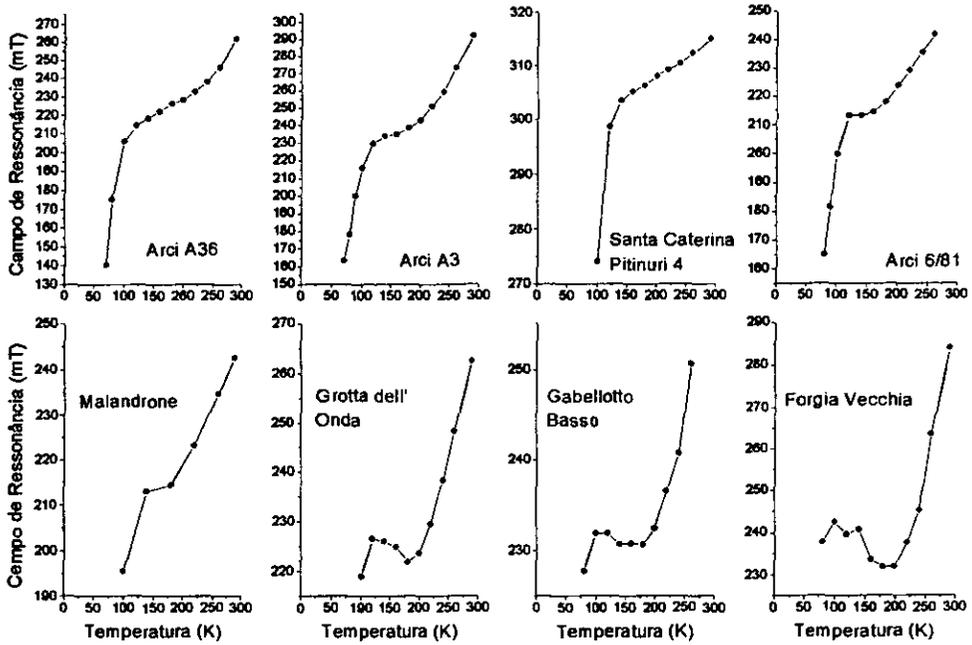


Figura IV.B.19.- Gráficos de campo ressonante em função da temperatura de medida obtidos para amostras geológicas e arqueológicas das ilhas mediterrâneas.

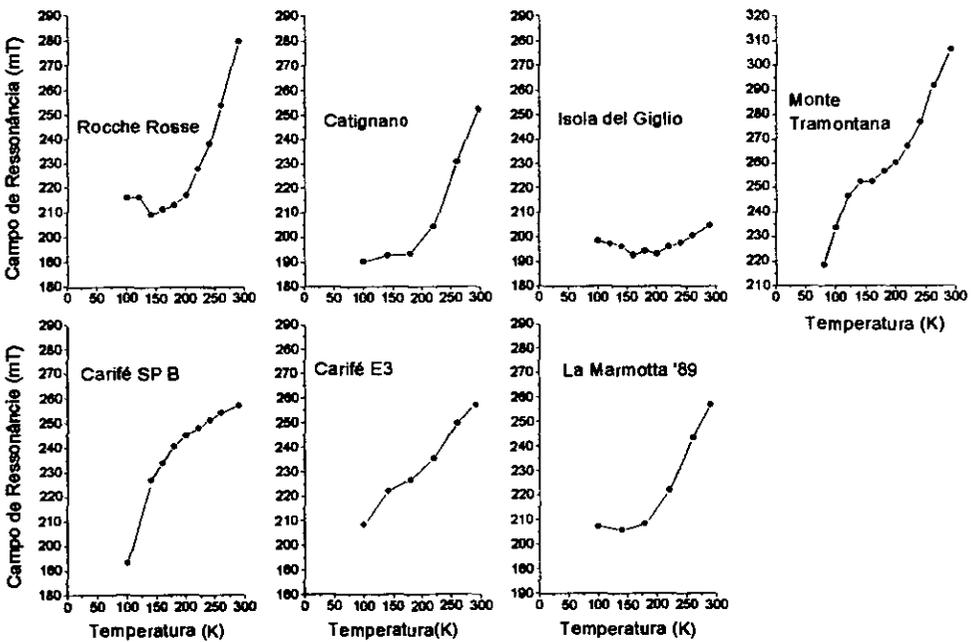


Figura IV.B.20.- Gráficos de campo ressonante em função da temperatura de medida obtidos para amostras geológicas e arqueológicas das ilhas mediterrâneas.

IV.B.3 Análise do espectro de EPR

Como foi observado anteriormente, os espectros de EPR das amostras apresentam linhas na região de g entre 10 e 4,3 e em torno de $g=2,0$ que podem ser associados a diferentes espécies paramagnéticas do Fe^{3+} e Mn^{2+} diluídas na estrutura da obsidiana. As ressonâncias devidas ao Fe^{3+} são observadas nos espectros de ESR medidos à TA, dependendo da intensidade das linhas de FMR, como no caso das amostras de Balata dei Turchi, nos objetos arqueológicos atribuídos a Pantelleria e nas amostras Lipari 81/4 e Trasano, que apresentam ressonâncias intensas em $g \sim 4,3$ ($H_{\text{res}} \sim 159$ mT) e em $g \sim 2,01$ ($H_{\text{res}} \sim 159$ mT). Nas amostras que apresentam espectros de FMR mais intensos a identificação das linhas de ressonância devidas às espécies paramagnéticas pode ser feito somente em baixas temperaturas, quando o espectro de FMR é pouco intenso e as linhas de EPR aumentam consideravelmente de intensidade seguindo uma lei de crescimento exponencial com o inverso da temperatura.

Nas medidas feitas à TA, o espectro do Mn^{2+} em $g=2,0$ caracterizado por seis linhas hiperfinas separadas por ~ 9 mT, pode ser observado com maior intensidade usando frequência de microondas de 34 GHz como é mostrado nas Figuras IV.B.2 a IV.B.13. Nas amostras de Lipari este espectro apresenta-se superposto à uma linha com largura de 40 mT, em H_{res} em 1215 mT, que poderia ser atribuída à linha de Fe^{3+} em $g=2,0$ ou ao próprio Mn^{2+} . O alargamento das linhas seria devido à interação dipolar entre íons vizinhos. Espectros semelhantes podem ser observados nas amostras La Marmotta '89 A VI e Santo Stefano Rim. Clan. 8 de proveniência atribuída a Palmarola, embora em geral nas obsidianas desta ilha os espectros de Mn^{2+} sejam menos intensos.

Nas amostras da Sardenha o espectro do Mn^{2+} em banda-Q à TA é constituído por linhas hiperfinas com intensidade variável e mais estreitas que as de Lipari e Palmarola (3,4 mT). A constante de acoplamento hiperfino é também de ~ 9 mT. O espectro é pouco visível nas amostras Arci A3, Arci A36, Malandrone M6, Maggi, Grotta dell'Onda e Santa Caterina Pitinuri 4 e intenso nas amostras Arci 6/81, Arci URS assim como nos objetos arqueológicos Isolino II-135, Isolino 90-V-445, Mulino Moncione e Santa Caterina Pitinuri 3.

Os espectros das amostras de Pantelleria, medidas à TA e em frequência de microondas de 34 GHz, são constituídos por uma só linha intensa em $g=2,01$ ($H=1213$ mT) com largura de linha de 48 mT. A amostra Fossa della Pernice apresenta um espectro similar mas superposto à linha em $g=2,01$ no qual podemos distinguir o sexteto de linhas identificado como estrutura hiperfina do Mn^{2+} .

Quando medido em 5 K em banda-X ou banda-Q, o espectro do Mn^{2+} correspondente a amostras de uma mesma ilha, se apresentam semelhantes entre si, como mostra a Figura IV.B.21. Isto é, uma só linha larga é observada nas amostras de Pantelleria, as seis linhas hiperfinas do Mn^{2+} superpostas a uma linha larga, nas amostras de Lipari, e seis linhas finas na amostra da Sardenha.

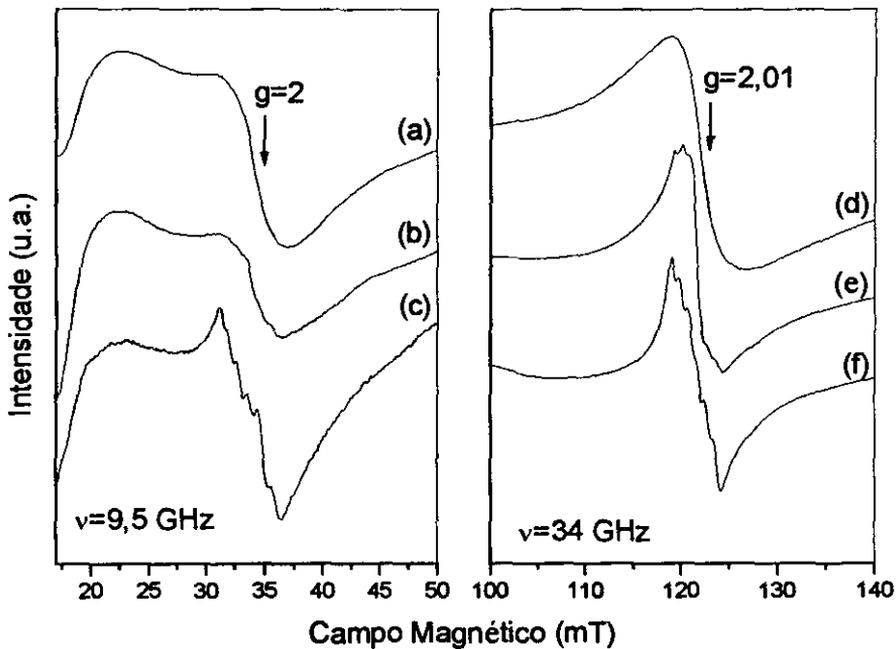


Figura IV.B.21.- Detalhe das ressonâncias na região de $g=2,0$ obtidas a 5K em frequências de microondas de 9,5 e 34 GHz em amostras de Pantelleria (a,d), Lipari (b,e) e Sardenha (c,f).

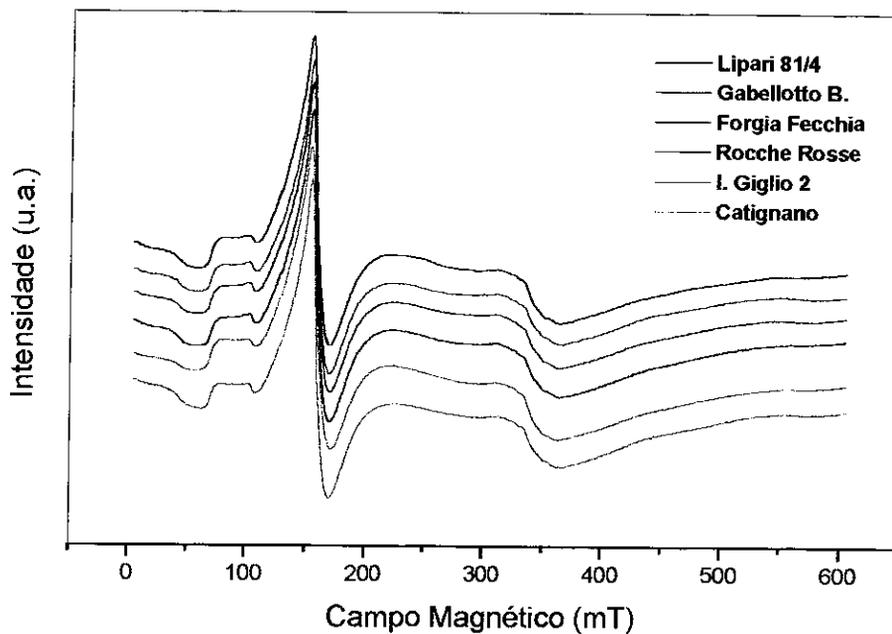


Figura IV.B.22.- Espectros de ESR de amostras de obsidiana de Lipari, medidos a 5 K em freqüência de 9,5 GHz.

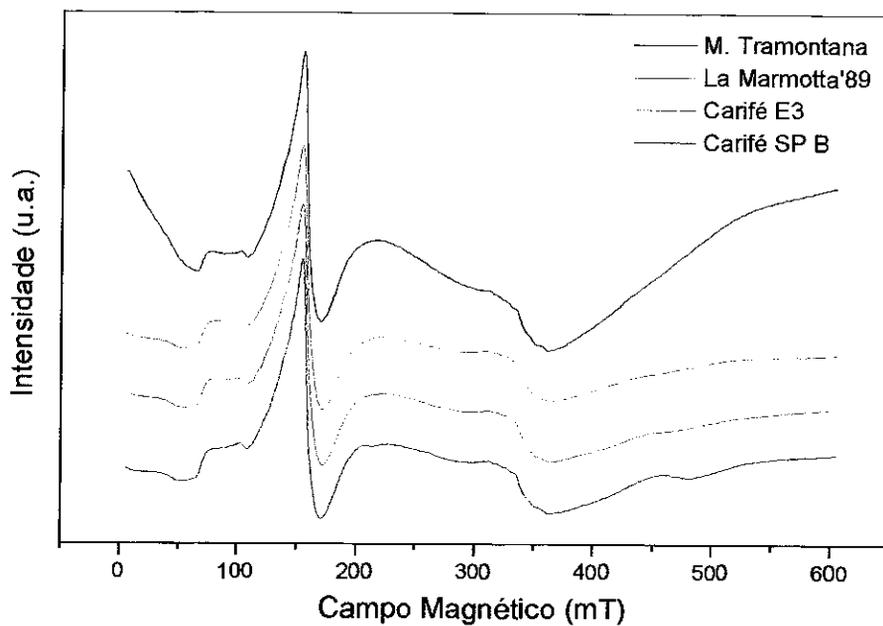


Figura IV.B.23.- Espectros de ESR de amostras de obsidiana de Palmarola, medidos a 5 K em freqüência de 9,5 GHz.

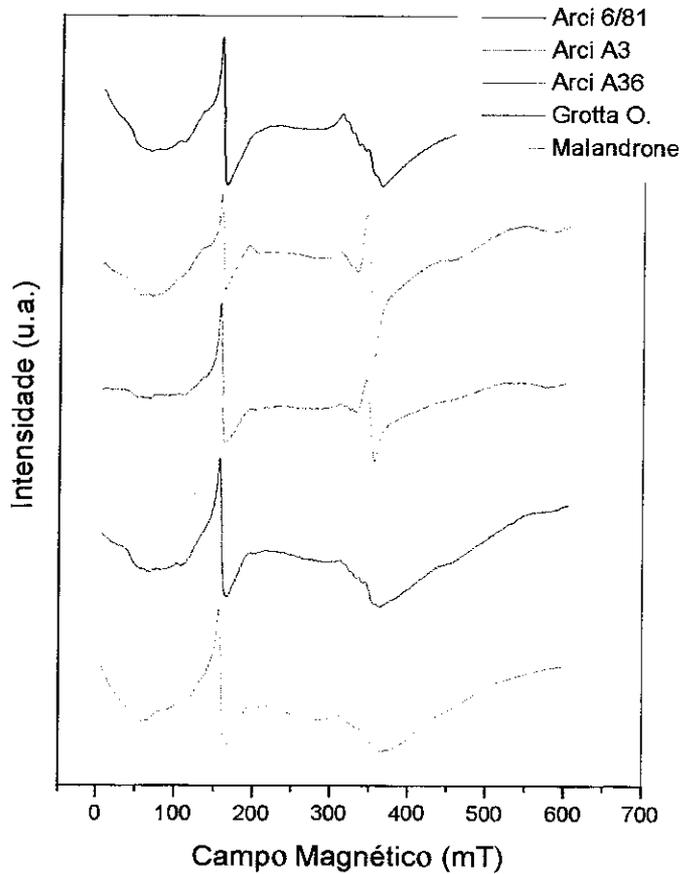


Figura IV.B.24.- Espectros de ESR de amostras de obsidiana da Sardenha, medidos a 5 K em frequência de 9,5 GHz.

A largura da linha da espécie de Fe^{3+} medida a 5 K e em $g = 4,3$ apresenta variações entre amostras provenientes de ilhas diferentes, como pode ser visto na Tabela IV.B.1. No caso das amostras da Sardenha a largura de linha é em torno de 6 mT, nas amostras de Lipari e Palmarola a largura é ~ 16 mT, e nas amostras de Pantelleria em média é de 20 mT.

Na figura IV.B.25, mostramos o espectro do Fe^{3+} tirado em banda-X e banda-Q na região entre $g=10$ e $g=4$ para amostras de Lipari, Pantelleria e Sardenha medidas a 5 K. Observa-se que os espectros de todas as amostras são similares sendo constituídos por linhas em $g=9,8$, $g=6,8$, $g=4,9$ e $4,1$ já identificadas na literatura [12, 20]. As larguras de linha variam de amostra para amostra devido provavelmente a diferenças na interação de troca entre íons vizinhos.

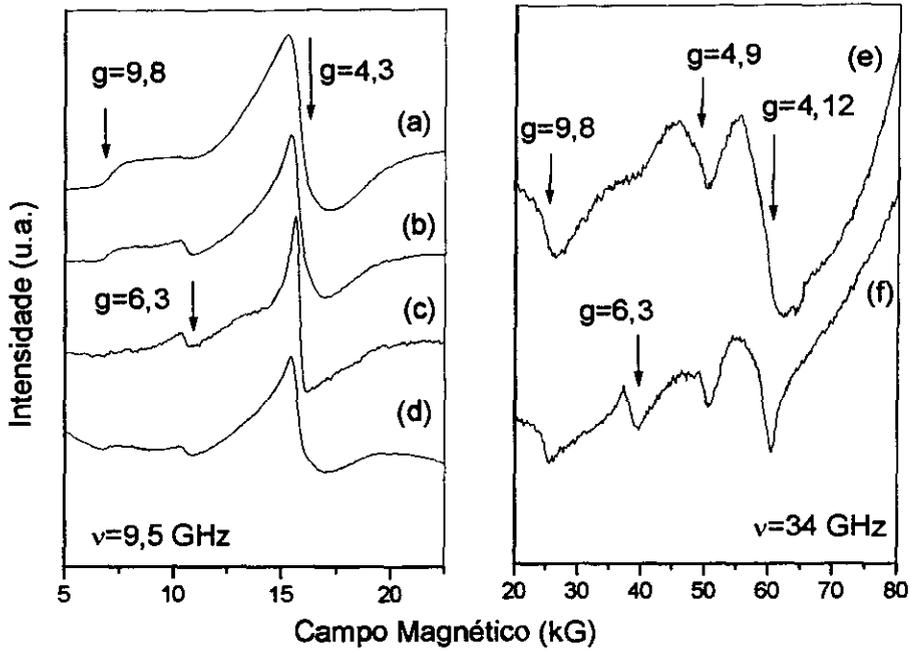


Figura IV.B.25 Detalhe das ressonâncias na região de $g=4,3$ obtidas a 5K em frequências de microondas de 9,5 e 34 GHz em amostras de Pantelleria (a,e), Lipari (b,f), Sardenha (c) e Palmarola (d)

Estas observações mostram que embora os espectros de ESR das obsidianas sejam complexos e de difícil interpretação, em alguns casos podem ser de utilidade na classificação de obsidianas da mesma proveniência. Pois, como vimos, as obsidianas de Pantelleria apresentam tanto em banda X quanto em banda Q espectros bem diferenciados mesmo nas medidas à TA. As amostras da Sardenha também apresentaram espectros bastante característicos, com espectros de FMR muito intensos e espécies paramagnéticas não observadas nos espectros de obsidiana de outras ilhas, como o Mn^{2+} isolado exibindo estrutura hiperfina com linhas estreitas e uma linha devida a uma espécie não identificada em $g=1,98$. No caso das amostras de Lipari e Palmarola, embora os espectros sejam bastante semelhantes, a intensidade dos espectros de FMR, maior na maioria das amostras de Palmarola, poderia ser utilizada como critério para diferenciar as amostras de ambas as ilhas.

Bibliografia

- [1] G. Arias-Radi, G. Bigazzi, F. Bonadonna, Le tracce di fissione, Un metodo per lo studio delle vie di commercio dell' Ossidiana. Estratto da "Origini" VI (1972)155-170.
- [2] G. Bigazzi, G. Radi, Datazione con le tracce di fissione per l'identificazione della provenienza dei manufatti di ossidiana, estratto da Rivista di Scienze preistoriche, vol. XXXVI, 1-2 (1981) 223-250.
- [3] R.A. Brand, Normos-90 Mössbauer Fitting Program Package User's Guide. WissenschaftlicheElektronik GmbH.
- [4] R.-J. Regnard , F. Chavez-Rivas, J. Chappert, Study of the oxidation and magnetic properties of iron in volcanic glasses: Lipari and Teotihuacan obsidians, Bull. Minéral. 104 (1981) 204-210.
- [5] J. Bart, N. Burriesci, F. Cariati, S. Cavallaro, N. Giordano, M. Petrera, Nature and distribution of iron in volcanic glasses: Mössbauer and ESR study of Lipari pumice, Bull. Minéral. 105 (1982) 43-50.
- [6] R. Burns, Mineral Mössbauer spectroscopy: Correlation between chemical shift and quadrupole splitting parameters, Hyp. Int. 91 (1994) 739-743.
- [7] G. Longworth, S.E. Warren, The application of Mössbauer spectroscopy to the characterization of Western Mediterranean obsidian, Journal of Archaeological Science 6 (1979) 179-193.
- [8] B. Camara, ESR Study of the structure of Fe (III) in silicate glasses of different basicities, Journal de Physique Colloque C9, supplement du n° 12, 43 (1982) 165-168.
- [9] G. Bigazzi, G. Radi, Prehistoric exploitation of obsidian for tool making in the Italian peninsula: a picture from a rich fission-track data-set. XIII International Congress of Prehistoric and Proto historic sciences, Forlì, Italia, 8/14 September 1996. Proceedings, (no prelo).
- [10] F. Aramu, V. Maxia, S. Serci, Mössbauer study of Mount Arci (Sardinia) obsidian, Lettere al Nuovo Cimento 36 n° 5 (1983) 102-104.
- [11] P.I. Kayani, G. McDonnell, An assessment of back-scattered electron petrography as a method for distinguishing Mediterranean obsidians, Archaeometry 38, I (1996) 43-58.
- [12] D. Griscom, Electron Spin Resonance in Glasses, Journal of non-Crystalline Solids 40 (1980) 211-272.
- [13] S. Toyoda, M. Ikeya, ESR as a paleothermometer of volcanic materials, Appl. Radiat. Isot. 40, No. 10-12 (1989) 1171-1175.
- [14] M.P. O'Horo, Am. Ceram. Soc. Bull. 53 (1974) 324-356.
- [15] D. Griscom, Ferromagnetic resonance of precipitated phases in natural glasses, Journal of Non-Crystalline solids 67 (1984) 81-118.
- [16] D. Griscom, Ferromagnetic resonance of fine grained precipitates in glass: A Thumbnail Review, Journal of Non-Crystalline Solids 42 (1980) 287-296.
- [17] S.V. Vonsovskii, Ferromagnetic Resonance, Pergamon Press (1966).
- [18] V.M. Malhotra, R.M. Graham, Detection of magnetite particles in coal by ferromagnetic resonance, Journal of Applied Physics 57 (1985) 1270-1276
- [19] V. Sharma, The g factor of polycrystalline magnetite at low temperatures, Journal of Applied Physics 36 (1965) 1450-1452.
- [20] R.E. Meads, P.J. Malden, Electron Spin Resonance in Natural Kaolinities containing Fe³⁺ and other Transition metals, Clay Minerals 10, (1975) 313-345.

CAPÍTULO V

CARACTERIZAÇÃO DE OBSIDIANAS DA ANATÓLIA POR ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER E ESR: RESULTADOS E DISCUSSÃO

No Capítulo IV vimos que aplicando diversos critérios quantitativos e qualitativos à análise dos espectros Mössbauer e de ressonância de spin eletrônico, assim como aos parâmetros deles obtidos, conseguia-se relacionar a obsidiana de objetos arqueológicos com depósitos localizados nas quatro ilhas mediterrâneas onde existem afloramentos de obsidiana. Os resultados obtidos sugeriram que no caso de material obtido de jazidas distantes, correspondentes a situações geográficas e geoquímicas diferentes, técnicas como espectroscopia Mössbauer (EM) e ressonância de spin eletrônico (ESR) podem servir na identificação objeto-fonte, que é o objetivo dos estudos de proveniência.

Neste capítulo apresentamos os resultados obtidos da caracterização de obsidianas da Anatólia (Turquia) analisados do ponto de vista da variabilidade dos parâmetros que consideramos característicos do material de uma determinada região, e sua comparação com material de jazidas localizadas nas proximidades, sendo este um ponto fundamental na aplicação dos métodos espectroscópicos na caracterização de obsidiana para determinação da origem do material. Com tal objetivo foram recolhidas dezoito amostras de obsidiana de uma ravina próxima à jazida de K m r c , localizada no complexo vulcânico do G llu Dag. Além das amostras de K m r c  foram coletadas amostras de outros depósitos dos arredores (Kayirli este, Kabak Tepe e Bozkoy) e do vulcão Nenezi Dag vizinho do Gollu Dag.

O planalto da Anatólia foi escolhido para este estudo porque apresenta uma problemática distinta   estudada nas ilhas mediterrâneas. As pesquisas geológicas realizadas desde a década de sessenta mostraram que, contrariamente ao observado nas ilhas mediterrâneas, na Anatólia aconteceram múltiplas fases de vulcanismo que produziram

afloramentos que podem estender-se por dezenas de quilômetros quadrados. A semelhança química observada na obsidiana desta região torna a caracterização química pouco eficiente para estabelecer a relação objeto-fonte que é a meta dos estudos de proveniência [1].

Além da problemática da caracterização das amostras da Capadocia, região central da Anatólia, neste capítulo estudaremos três amostras de obsidiana proveniente de fontes localizadas na região este, que pertencem a dois grupos químicos diferentes identificados como Bingöl A (Orta Duz) e Bingöl B (Çatak e Ala Tepe). Lembramos, do Capítulo III, que a região de Bingöl está caracterizada pela presença conjunta de obsidiana das variedades per-alkalina (Bingöl A) e calco-alkalina (Bingöl B). Segundo os estudos geológicos, as obsidianas do tipo Bingöl B seriam facilmente distinguíveis das obsidianas de outras fontes do Oriente, e não obstante em alguns casos a diferenciação de Çatak (~1,5 Ma) e Ala Tepe (~2 Ma) seja possível através da datação por traços de fissão, a homogeneidade química torna difícil distinguir dentro do conjunto as amostras de ambas as fontes, motivando que em muitos trabalhos sejam consideradas uma só fonte [1].

Esta problemática de estudo se encontra resumida na Tabela V.1, onde aparecem escritas da mesma cor as amostras difíceis de serem identificadas através da análise química.

Região	Local	Grupo	Fonte	Idade (Ma)
Anatolia Sudeste	Bingöl	Per-alkalina	Orta Duz	5,11±0,42
		Calc-alkalina	Çatak	6,06±0,44
		Calc-alkalina	Ala Tepe	2,05±0,21
Anatolia Central	Acigöl	Este Ante C	Tuluçe tepe	
	Nenezi Dag	Nenezi Dag		~1,05±0,06
	Ciftlik	Göllu Dag Este	Kayili Este ou Kabak Tepe	1,48±0,09
			Kömürcü	1,22±0,08
		Göllu Dag Leste	Bozköy Este	1,01±0,06
			Kayirli Village	
	Bozköy Norte	1,15±0,07		

Tabela V. 1.- Resumo da problemática de estudo das obsidianas da Anatólia. As fontes com nomes escritos (ou fundo de tabela) da mesma cor indicam semelhança química que impede distingui-las.

O estudo das amostras de obsidiana da Anatólia será dividido em duas partes correspondendo a primeira aos resultados obtidos por espectroscopia Mössbauer e a segunda ao estudo das amostras por ressonância de spin eletrônico.

V.A.1 RESULTADOS DA CARACTERIZAÇÃO USANDO ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER

O procedimento experimental, preparação das amostras, medida e ajuste dos espectros Mössbauer das amostras de obsidiana da região sudeste da Anatólia foram feitos como indicado no capítulo IV. A listagem de amostras estudadas, indicando o lugar de proveniência, encontra-se na Tabela V.A.1

Nome da Amostra	Proveniência e/ou tipo
Çatak	Çatak/Bingol A
Orta Duz	Orta Duz/Bingol B
Ala Tepe	Ala Tepe/Bingol A
Nenezi Dag	Nenezi Dag
Kayirli Este	Göllu Dag (Ciftlik)
Kabak Tepe	"
Bozkoy Coupe	"
Bozkoy Gite	"
Kömürcü 1a	"
Kömürcü 1b	"
Kömürcü 2	"
Kömürcü 4	"
Kömürcü 5	"
Kömürcü 7	"
Kömürcü 8	"
Kömürcü 9	"
Kömürcü 12	"
Kömürcü 13	"
Kömürcü 14	"
Kömürcü 17	"

Tabela V.A.1.- Listagem das amostras de obsidiana da Anatólia estudadas por espectroscopia Mössbauer e ESR.

Capadócia

Os espectros Mössbauer de algumas amostras da série de K m rc , medidos   TA, podem ser vistos na Figura V.A.1. Embora os espectros obtidos apresentem uma absorção em torno de 0,5 % e uma estatística bastante pobre, podemos ver que a maioria deles estão constituídos por dubletos quadrupolares assimétricos e largos. Somente a amostra número 14 apresentou uma contribuição magnética, que foi melhor observada nas medidas realizadas a 4,2 K num intervalo de velocidade maior.

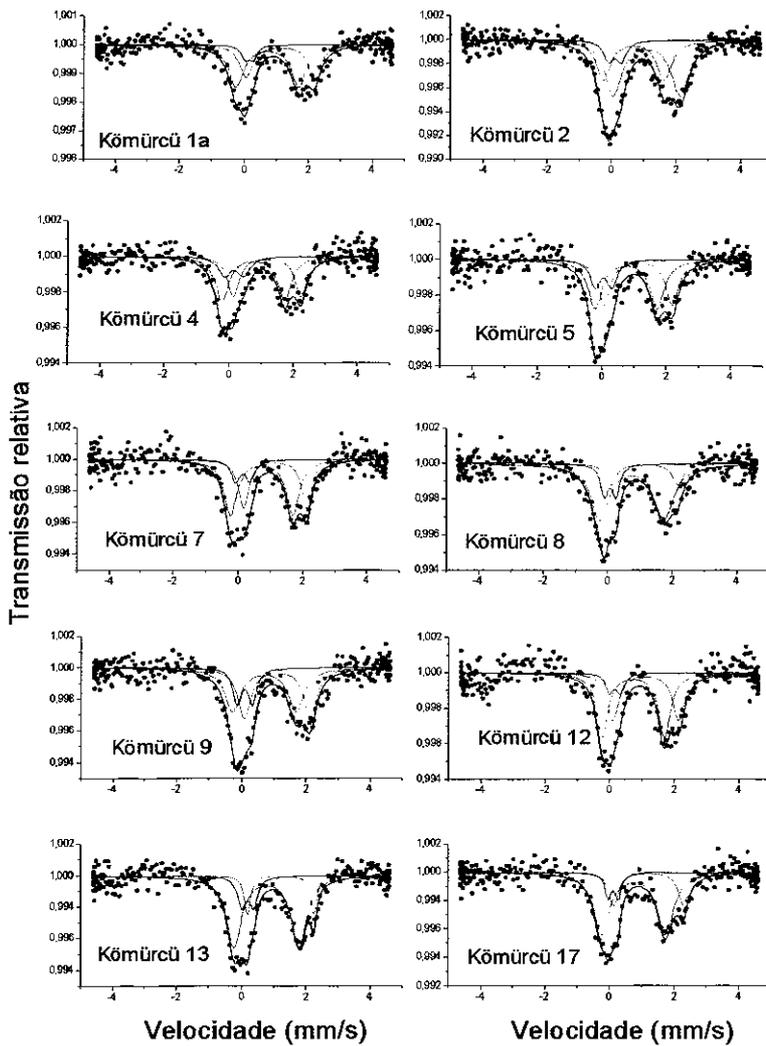


Figura V.A.1.- Espectros M ssbauer medidos   TA, das amostras de K m rc , complexo vulcânico do Gollu Dag.

Os parâmetros de ajuste dos espectros das amostras de K m r u medidos   TA, estão listados na Tabela V.A.2, onde vemos que no caso do $\text{Fe}^{2+}(\text{A})$ o IS varia entre 1,20 e 1,30 mm/s e o QS está na faixa entre 2,00 e 2,15 mm/s, valores que corresponderiam a uma coordena o octaedral. Os valores de IS encontrados para o $\text{Fe}^{2+}(\text{B})$ estão entre 0,80 e 0,90 mm/s. O IS do Fe^{3+} , menor que 0,30 mm/s sugere uma coordena o tetraedral [2]. Podemos observar na Tabela V.A.2 que apesar da estatística pobre dos espectros, existe pouca dispersão nos valores dos parâmetros hiperfinos, o que indicaria que os ambientes químicos dos íons de Fe nas obsidianas de K m r u se apresentariam homogêneos nas amostras estudadas.

Algumas das amostras de obsidiana de K m r u foram medidas também a temperatura de He líquido para determinar se a baixas temperaturas poderíamos observar a presença de fases magneticamente ordenadas, mas a maioria das amostras continuaram exibindo espectros com comportamento paramagnético dominante.

Como indicamos no início da se o, a única amostra do conjunto K m r u que apresentou comportamento diferente foi a amostra número 14. Esta amostra   temperatura ambiente exibe um espectro com componente magnética, composta pela superposi o de vários sub-espectros, cujo número e parâmetros não podem ser determinados com precisão devido   estatística ruim dos espectros. Na medida a 4,2 K a amostra K m r u apresentou um espectro com predominio da parte magnética, formada pela superposi o de sub-espectros com campos de até 52 T que sugerem a presença de hematita. A estatística pobre destes espectros, cuja absor o   menor que 0,5 % tornam o ajuste dos espectros pouco satisfatório, e por tal motivo não o apresentamos.

Os espectros M ssbauer das obsidianas dos depósitos de Bozk y Coupe, Kabak Tepe e Kayirli Este, localizados também no G llu Dag, medidos   TA, e de uma amostra do vizinho vulcão Nenezi Dag, podem ser vistos na Figura V.A.2. Nestas amostras nas quais a absor o está em torno de 0,7 %, podemos observar que os espectros estão constituídos por dubletos quadrupolares, assimétricos e largos, não sendo observada contribui o de fases magnéticas.

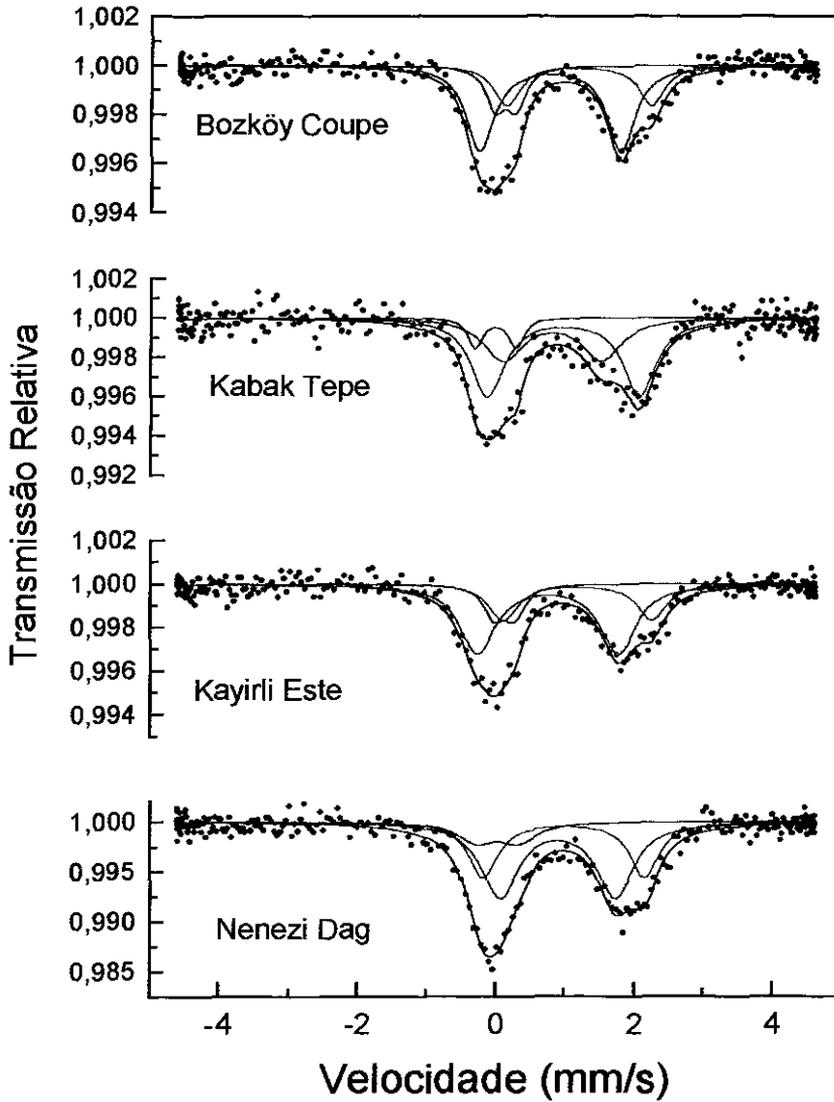


Figura V.A. 2 Espectros Mössbauer obtidos à TA das amostras de obsidiana da Capadócia, Bozköy Coupe, Kabak Tepe , Kayirli Este e Nenezi Dag.

Os parâmetros de ajuste dos espectros, Tabela V.A.2, mostram para as amostras das fontes do Göllu Dag valores semelhantes aos calculados para as amostras do grupo Kömürçü, mas revelam algumas diferenças no caso da amostra de obsidiana de Nenezi Dag, principalmente para o Fe^{2+} (A) e o Fe^{3+} .

Observamos na tabela V.A.2 que as variações na relação $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ são grandes, tanto no conjunto correspondente a Göllu Dag quanto dentro do conjunto de amostras de Kömürçü,

AMOSTRA	Fe ⁺² (A)				Fe ⁺² (B)				Fe ⁺³				
	IS mm/s	QS mm/s	Γ mm/s	A %	IS mm/s	QS mm/s	Γ mm/s	A %	IS mm/s	QS mm/s	Γ mm/s	A %	Fe ² /Fe ³
Nenezi Dag	2,33	1,11	0,50	32	1,67	1,01	0,64	54	0,60	0,42	0,65	14	6
Gite Kayirli Est	2,15	1,29	0,54	28	2,03	0,86	0,57	58	0,29	0,25	0,29	14	6
Kabak Tepe	2,05	1,18	0,55	50	1,80	0,78	0,67	40	0,53	0,12	0,24	10	9
Bozkoy coupe	2,10	1,29	0,44	24	2,04	0,88	0,49	57	0,29	0,23	0,33	18	4
Kömürçü 1a	2,15	1,23	0,51	37	1,96	0,82	0,63	56	0,24	0,25	0,19	7	13
Kömürçü 2	2,05	1,21	0,61	51	1,90	0,80	0,56	37	0,39	0,21	0,42	7	12
Kömürçü 4	2,09	1,29	0,45	37	1,92	0,86	0,56	47	0,62	0,25	0,39	16	5
Kömürçü 5	2,11	1,24	0,47	39	1,98	0,85	0,48	41	0,48	0,19	0,44	20	4
Kömürçü 7	1,98	1,25	0,41	38	1,94	0,82	0,48	49	0,44	0,25	0,30	13	7
Kömürçü 8	2,07	1,22	0,42	23	2,00	0,82	0,66	59	0,36	0,23	0,37	23	3
Kömürçü 9	2,04	1,19	0,52	45	1,97	0,78	0,56	38	0,44	0,21	0,33	17	5
Kömürçü 12	1,99	1,21	0,43	40	1,91	0,82	0,46	51	0,38	0,28	0,27	9	10
Kömürçü 13	2,06	1,33	0,25	16	2,03	0,89	0,56	68	0,37	0,30	0,36	16	5
Kömürçü 17	2,12	1,30	0,42	26	1,96	0,85	0,57	64	0,29	0,26	0,21	10	9

Tabela V.A.2.- Parâmetros hiperfinos de ajuste das obsidiana da Capadócia medidas à T.A. IS = Deslocamento isomérico em relação ao Fe metálico $\pm 0,02$ (mm/s), QS = Desdobramento quadrupolar $\pm 0,02$ (mm/s), Γ = Largura de linha à meia altura $\pm 0,08$ (mm/s), A = Área Relativa ± 10 (%).

possivelmente devido ao erro nas áreas que nestas amostras se apresenta maior devido à estatística pobre dos espectros.

Anatólia Sudeste (Bingöl)

Os espectros medidos à TA, em intervalos de alta velocidade para determinar a presença de fases magnéticas, das amostras de obsidiana da região este da Anatólia podem ser vistos na Figura V.A.3.

Observamos que as amostras calco-alcálicas de Çatak e Ala Tepe apresentam espectros com absorção em torno de 1,5 % e uma contribuição magnética de pelo menos 25 % da área total, composta por dois espectros magnéticos cujos campos correspondem aos dois sítios da magnetita. A parte paramagnética do espectro em ambas as amostras foi ajustada considerando dois dupletos de Fe^{2+} (espécies A e B) e um dupletto de Fe^{3+} que representa aproximadamente 10 % da área relativa total. Os parâmetros hiperfinos correspondentes estão listados na Tabela V.A.3.

A amostra de obsidiana peralcalina de Orta Duz exibe um espectro muito intenso, com absorção em torno de 3,5 % e totalmente paramagnético, que também foi ajustado com uma combinação de três dupletos, sendo neste caso a contribuição do Fe^{3+} maior que 25 % da área relativa total.

Comparando os espectros e os parâmetros hiperfinos das três amostras vemos que as amostras Çatak e Ala Tepe apresentam valores de deslocamento isomérico e desdobramento quadrupolar bastante semelhantes mas com populações relativas para as espécies A e B invertidas, como pode ser observado na Figura V.B.3 e na Tabela V.B.3. Os valores dos parâmetros hiperfinos do Fe^{2+} e Fe^{3+} correspondentes à amostra Orta Duz se apresentam diferentes em relação aos das amostras calco-alcálicas.

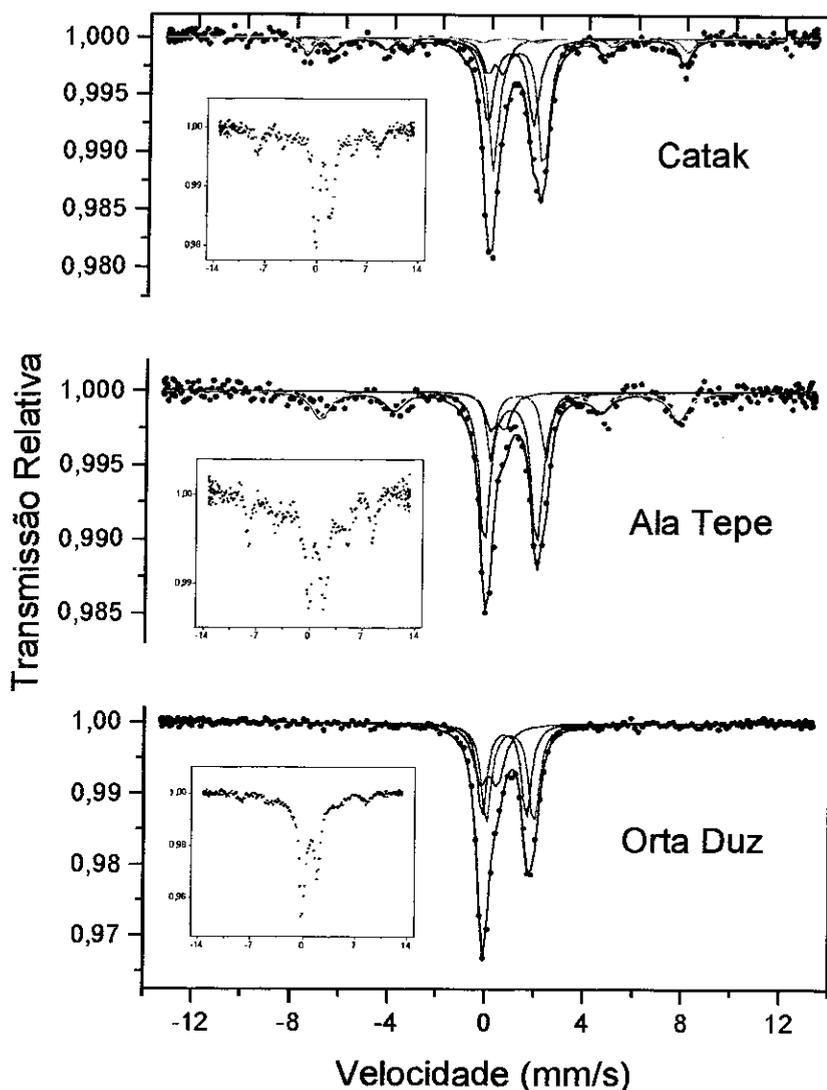


Figura V.A.3.- Espectros Mössbauer obtidos à TA das amostras de Bingöl, Ala Tepe, Çatak e Orta Duz. No destaque aparecem os respectivos espectros medidos a 4,2 K.

Posteriormente estas amostras foram medidas a 4,2 K, para determinar a presença de partículas magnéticas muito finas, com comportamento superparamagnético. Nesta temperatura a amostra Çatak apresentou um aumento da contribuição magnética, que passou a ocupar ~ 40 % da área relativa total, com parâmetros hiperfinos que sugerem a presença de misturas de óxidos de ferro correspondentes a óxido de Fe. No entanto a amostra Ala Tepe apresentou além da mistura de óxidos de Fe, uma contribuição magnética, com campo em torno de 33 T identificada como ferro metálico. Na amostra Orta Duz medida a 4,2 K

AMOSTRA	Fe ⁺² (A)				Fe ⁺² (B)				Fe ⁺³				Fe ²⁺ /Fe ³⁺
	IS ±	QS ±	Γ ±	A ±	IS ±	QS ±	Γ ±	A ±	IS ±	QS ±	Γ ±	A ±	
Ala Tepe	1,17	2,59	0,37	11	1,12	1,97	0,58	53	0,23	0,57	0,58	10	6
Catak	1,21	2,04	0,46	41	0,90	1,87	0,55	11	0,24	0,65	0,69	11	5
Orta Duz	1,07	1,95	0,48	44	0,85	1,86	0,45	29	0,28	0,56	0,56	27	3

AMOSTRA	M				M			
	IS ±	BH _r ±	Γ ±	A ±	IS ±	BH _r ±	Γ ±	A ±
Ala Tepe	0,50	45,1	0,81	26	-	-	-	-
Catak	0,85	45,0	0,54	9	0,20	48	0,47	9
Orta Duz	-	-	-	-	-	-	-	-

Tabela V.A.3.- Parâmetros hiperfinos de ajuste das amostras do sudeste da Anatólia, medidas à T.A. IS = Deslocamento isomérico em relação ao Fe metálico $\pm 0,02$ (mm/s), QS = Desdobramento quadrupolar $\pm 0,02$ (mm/s), Γ = Largura de linha à meia altura $\pm 0,08$ (mm/s), A = Área Relativa ± 10 (%), BH_r = Campo magnético hiperfino $\pm 0,6$ (T).

observou-se a contribuição de um espectro magnético com campo de 51 T, ocupando ~ 20 % da área total.

V.A.2 Correlação entre parâmetros hiperfinos

Com a finalidade de observar o grau de dispersão dos parâmetros hiperfinos das amostras de Kömürçü, plotamos o deslocamento isomérico em função do desdobramento quadrupolar para o Fe^{3+} e Fe^{2+} (espécies A e B) dessas amostras. Os resultados podem ser vistos nas Figuras V.A.4, V.A.5 e V.A.6, onde também plotamos os dados correspondentes às obsidias de outras fontes da Anatólia.

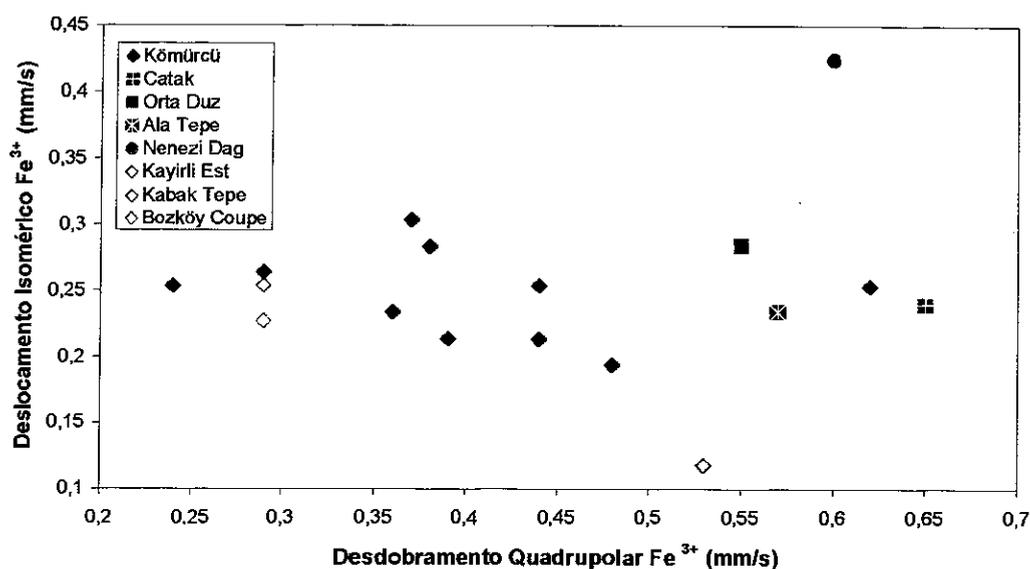
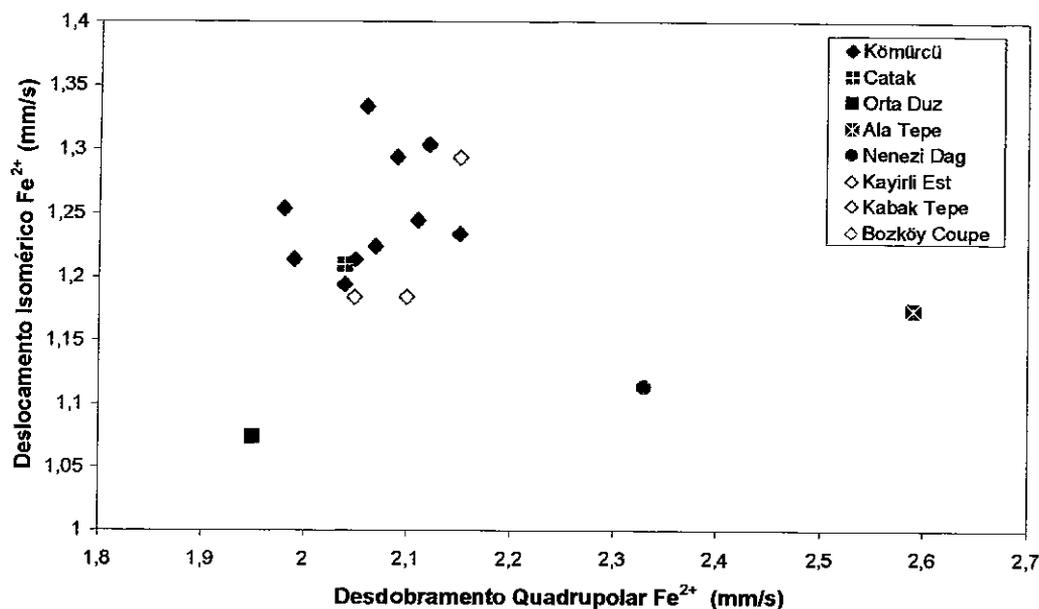


Figura V.A.4.- Gráfico do deslocamento isomérico versus desdobramento quadrupolar do Fe^{3+} das amostras de obsidiana da Anatólia.

Na Figura V.A.4, onde plotamos os dados correspondentes ao Fe^{3+} , observamos que a maioria dos pontos correspondentes às amostras do Göllu Dag (Kömürçü, Kabak Tepe, Kayirli Este e Bozköy) ocupam a área do gráfico de $\text{IS} < 0,35$ e $\text{QS} < 0,55$ mm/s. Os pontos que representam as amostras da região sudeste (Çatak, Ala Tepe e Orta Duz) estão localizados na

parte do gráfico de QS > 0,55 mm/s, onde também se encontra o correspondente a Nenezi Dag, com IS > 0,4 mm/s.

No gráfico seguinte (Figura V.A.5) vemos os dados correspondentes ao Fe^{2+} (A), onde observamos que todos os pontos que representam amostras do Göllu Dag se aglomeram numa pequena região em torno do ponto de coordenadas (2,1;1,25). O ponto correspondente à amostra Çatak, se encontra próximo dos de Göllu Dag, e distante das das outras amostras de Bingöl que estão espalhados.



do complexo do Göllu Dag. Os pontos de Ala Tepe e Çatak também neste gráfico aparecem distanciados.

A observação destes gráficos sugere que o uso dos parâmetros hiperfinos poderia ser útil na diferenciação da obsidiana do complexo Göllu Dag (Kömürçü, Bozkoy, Kabak e Kayirli) em relação a obsidianas de outras fontes da Capadocia, como Nenezi Dag, e das amostras da região de Bingöl. Porém, a possibilidade de distinguir amostras dos diferentes depósitos localizados no complexo do Göllu Dag, através dos parâmetros hiperfinos, parece remota.

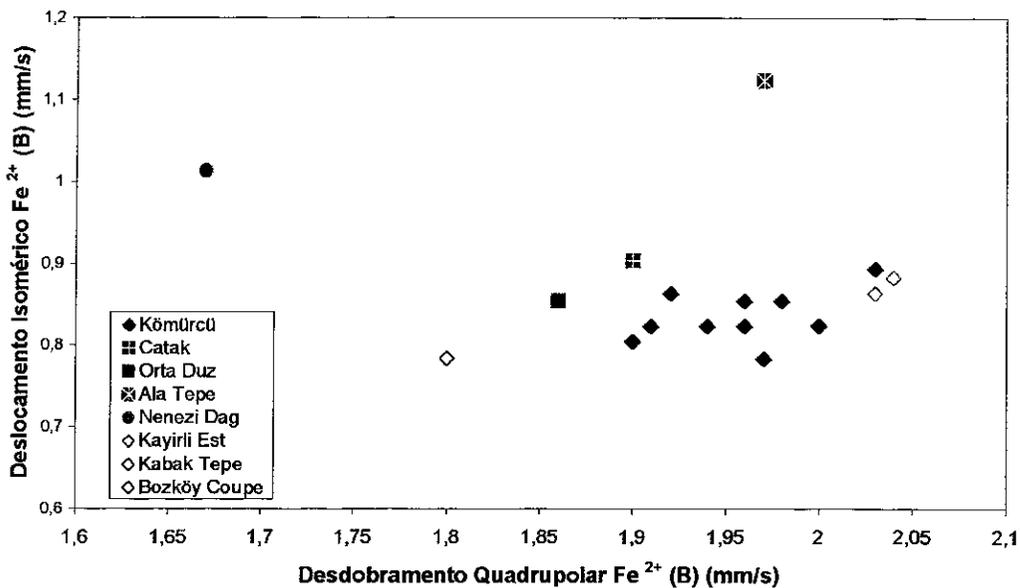


Figura IV.A.6 Gráfico do deslocamento isomérico versus desdobramento quadrupolar do Fe²⁺ (B) das amostras de obsidiana da Anatólia.

Os gráficos apontam também a possibilidade de diferenciar as amostras de Çatak das de Ala Tepe, mas considerando que tivemos acesso a apenas uma amostra de cada fonte, resultaria prematuro tirar conclusões a respeito, sendo necessário procurar e estudar um número maior de amostras destas fontes.

Em relação às fontes de obsidiana da Anatólia, entretanto podemos concluir que através dos parâmetros hiperfinos seria, em princípio, possível distinguir material proveniente de regiões diferentes, e dentro delas formações vulcânicas diferentes. Mas no caso do Göllu Dag as diferenças entre jazidas diferentes, se por caso existissem, seriam tão sutis que não permitiriam a identificação amostra-fonte.

Na caracterização das amostras de obsidiana da Anatólia não aplicaremos a análise estatística porque, excetuando o caso de K m r u do qual foram estudadas dez amostras, ou do G llu Dag (treze amostras), todas as outras (Nenezi Dag,  atak, Ala Tepe e Orta Duz) são amostras únicas com pouca representatividade estatística e cada uma delas não poderia ser considerada como grupo no desenvolvimento da análise de conglomerados.

V.B RESULTADOS DA CARACTERIZA O POR ESR

Após caracterizar as amostras de obsidiana da Anatólia por espectroscopia M ssbauer, prosseguimos com a caracteriza o por ESR. As amostras foram medidas em freq ncias de 9,5 GHz e 34 GHz,   TA e algumas delas entre TA e 5 K. Os espectros de RSE foram obtidos no mesmo equipamento e seguindo o mesmo método experimental descrito no Capítulo IV. O processamento dos dados (medidas de campo ressonante, largura de linha e fatores g) foi feito utilizando os mesmos procedimentos aplicados aos espectros das amostras mediterrâneas, e da mesma forma a análise dos espectros e a discussão será feita do ponto de vista qualitativo, estando a discussão orientada ao estudo comparativo.

Na maioria dos casos os espectros de ESR obtidos   TA em freq ncias de 9,5 GHz e 34 GHz das amostras de obsidiana da Anatólia mostram-se semelhantes aos obtidos das amostras das ilhas mediterrâneas, estando a maioria deles compostos por ressonâncias atribuídas as mesmas espécies paramagnéticas e ferromagnéticas indicadas no Capítulo IV.

Capadócia.

As amostras de obsidiana que estudamos foram obtidas da região central da Anatólia, Capadócia, de fontes localizadas no vulcão Nenezi Dag, e de vários depósitos do complexo vulcânico do Göllu Dag que incluem Kayirli Este, Kabak Tepe A, Bozköy Gite e Bozköy Coupe, assim como a jazida de Kômürçü da qual estudamos um conjunto de amostras obtidas de uma ravina e numeradas da forma seguinte: 1a, 1b, 2, 3 até 17. O estudo deste grupo de amostras do complexo Göllu Dag é muito importante pois nos permitirá estudar e determinar até que ponto pode ser homogêneo um grupo de amostras obtidas da mesma fonte, e compará-las com as amostras encontradas em depósitos ou jazidas diferentes, formadas e localizadas num mesmo complexo.

Iniciamos o estudo das amostras da Capadócia, comparando os espectros de ESR obtidos em frequência de 9,5 GHz, à TA. Os gráficos correspondentes podem ser vistos nas Figuras V.B.1 e V.B.2.

Na Figura V.B.1 vemos uma seqüência de espectros obtidos de treze amostras de Kômürçü. Os espectros, semelhantes aos obtidos das amostras das ilhas mediterrâneas, estão constituídos pela superposição de linhas características de ressonância de fases ferromagnéticas e espécies paramagnéticas.

As linhas de FMR medidas à TA em banda-X apresentam larguras na faixa de 280 a 319 mT e campo de ressonância em torno de 250 a 260 mT. Podemos observar em quase todas as amostras de Kômürçü linhas de FMR de formato e intensidade semelhantes, que sugerem a presença das mesmas espécies ferromagnéticas em quase todas as amostras. As variações na forma do espectro de FMR são em geral sutis, sendo a exceção a amostra Kômürçü 14 cujo espectro exhibe uma linha intensa de aproximadamente 125 mT de largura em $H_{res} = 316$ mT, superposta às linhas observadas nas outras amostras, a referida linha de FMR é muito semelhante à observada por D. Griscom [3] em amostras de obsidiana vermelha, este resultado é coerente com o aspecto macroscópico singular desta amostra, única do grupo de amostras de Kômürçü que apresenta cor vermelha.

Uma linha de ressonância similar à descrita na amostra Kômürçü 14, pode ser identificada, com menor intensidade, no espectro da amostra Kômürçü 17. A assimetria

observada nas amostras de K m r u 14 e 17, poderia ser devida   mais de uma dire o preferencial de magnetiza o no material ferromagnético (anisotropia na magnetiza o) ou   superposi o de linhas de FMR correspondentes a duas ou mais fases magnéticas no material.

Superposta   linha de FMR observa-se em todas as amostras de K m r u as ressonâncias típicas de íons paramagnéticos isolados (principalmente Fe^{3+}), cujas características serão estudadas posteriormente.

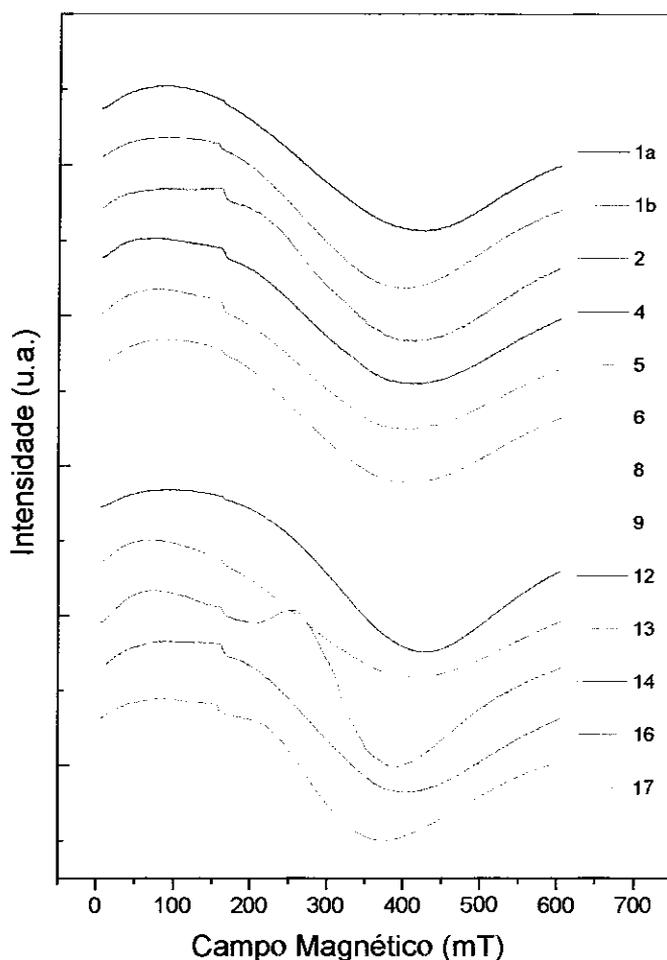


Figura V.B. 1.- Espectros de ESR obtidos   TA em freq ncia de 9,5 GHz, das amostras de obsidiana de K m r u.

Na Figura V.B.2 vemos os espectros de ESR obtidos à TA em banda-X das amostras de obsidiana obtidas de outras fontes localizadas no Göllu Dag e no vulcão Nenezi Dag. Do mesmo complexo Göllu Dag vemos os espectros das amostras de Kabak Tepe A, Kayirli Este, Bozköy Coupe e Bozköy Gite. As duas primeiras amostras exibem espectros com $H_{res} = 265$ e 280 mT respectivamente e largura de linha de aproximadamente 290 mT. As mesmas características podem ser observadas nas amostras Bozköy. A amostra de Nenezi Dag, apresenta um espectro similar com $H_{res} = 255$ mT e largura próxima a 295 mT. Os espectros de todas estas amostras apresentam linhas de FMR com assimetrias similares às discutidas nas amostras de Kömürçü, que poderiam também nestes casos ser provocadas por anisotropia na magnetização e/ou superposição de ressonâncias devidas a várias espécies ferromagnéticas.

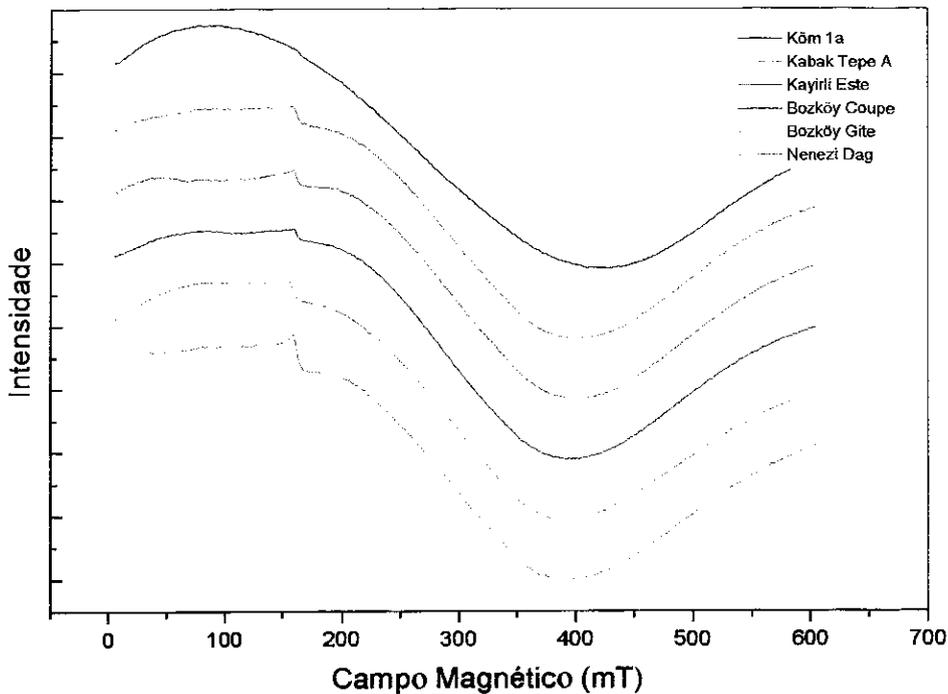


Figura V.B. 2.- Espectros de ESR obtidos à TA em frequência de 9,5 GHz, das amostras de obsidiana da Capadócia.

Os espectros das obsidianas de Kömürçü, medidos em frequências de 34 GHz à TA podem ser vistos na Figura V.B.3. Em todos eles observa-se a superposição de uma linha de

FMR com H_{res} entre 1097 mT e 1153 mT e largura de linha entre 328 mT e 365 mT, e um espectro de seis linhas de interação hiperfina com constante hiperfina em torno de 9 mT e aproximadamente 4 mT de largura, típicas de íons de Mn^{2+} , provavelmente localizados na estrutura do vidro como impurezas.

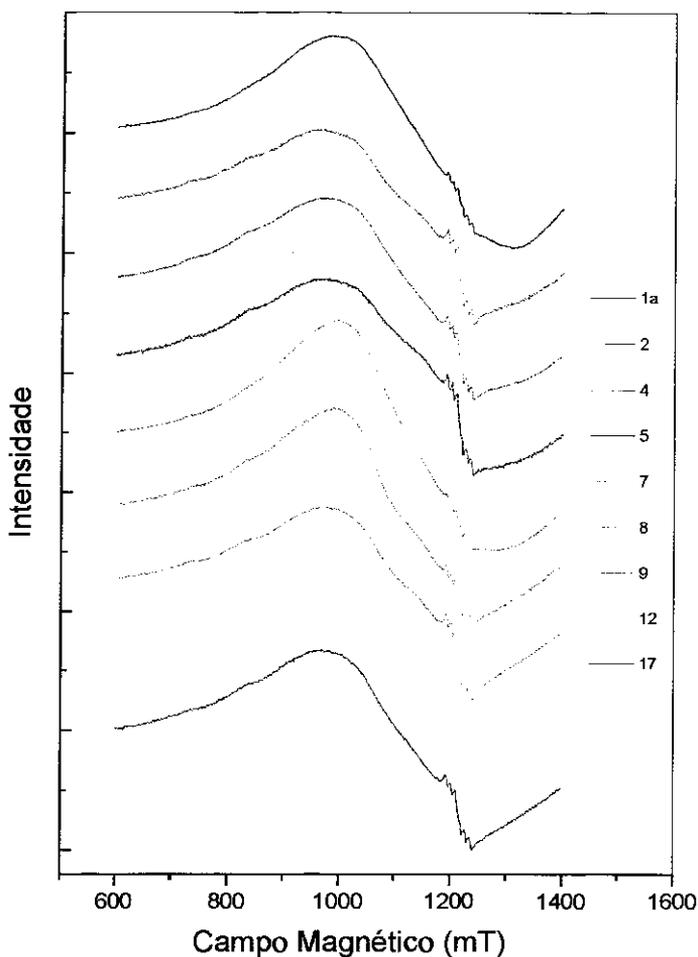


Figura V.B. 3.- Espectros de ESR obtidos à TA em frequência de 34 GHz, das amostras de obsidiana de Kömürçü.

Os espectros das amostras de obsidiana de outras fontes do complexo Göllu Dag medidos à TA em frequência de 34 GHz, são semelhantes aos obtidos das amostras de Kömürçü, como mostra a Figura V.B.4. Observando os dados da Tabela V.B.1 vemos que as amostras de Bozköy apresentam linhas de FMR de largura menor (~300 mT). Espectros de

Mn^{2+} mostrando a interação hiperfina podem ser vistos em todas estas amostras, assim como nas amostras de K m rc .

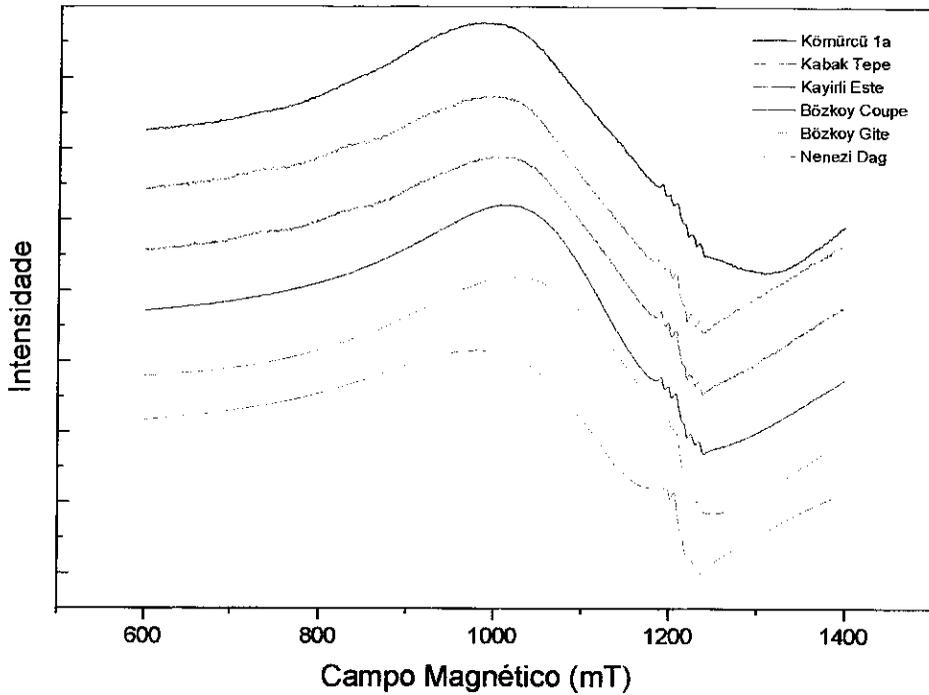


Figura V.B. 4.-Espectros de ERS medidos   TA em freq ncia de 34 GHz, das amostras de obsidiana do complexo vulcânico G llu Dag.

Na figura V.B.5 vemos que o espectro de Mn^{2+} das amostras de K m rc    composto pela superposi o de um espectro largo ($\Gamma \sim 4$ mT) e um espectro de largura menor (0,5 mT) que se observa claramente no resultado da subtra o dos espectros obtidos das amostras K m rc  5 e K m rc  4. A superposi o de espectros de Mn^{2+} com largura de linha diferente indicaria distribui o não homogênea desse elemento em algumas das obsidianas de K m rc , de modo que os  ns de Mn estariam ocupando ambientes químicos variados; os espectros largos corresponderiam   forte intera o dipolar entre  ns de Mn^{2+} muito próximos, localizados em complexos, fases o simplesmente zonas do material ricas em Mn, entanto que as linhas estreitas indicariam que o Mn estaria diluído, como impureza [4]. Espectros similares

compostos pela superposição de dois conjuntos de linhas, observam-se também nas amostras de obsidiana das outras fontes do Göllu Dag.

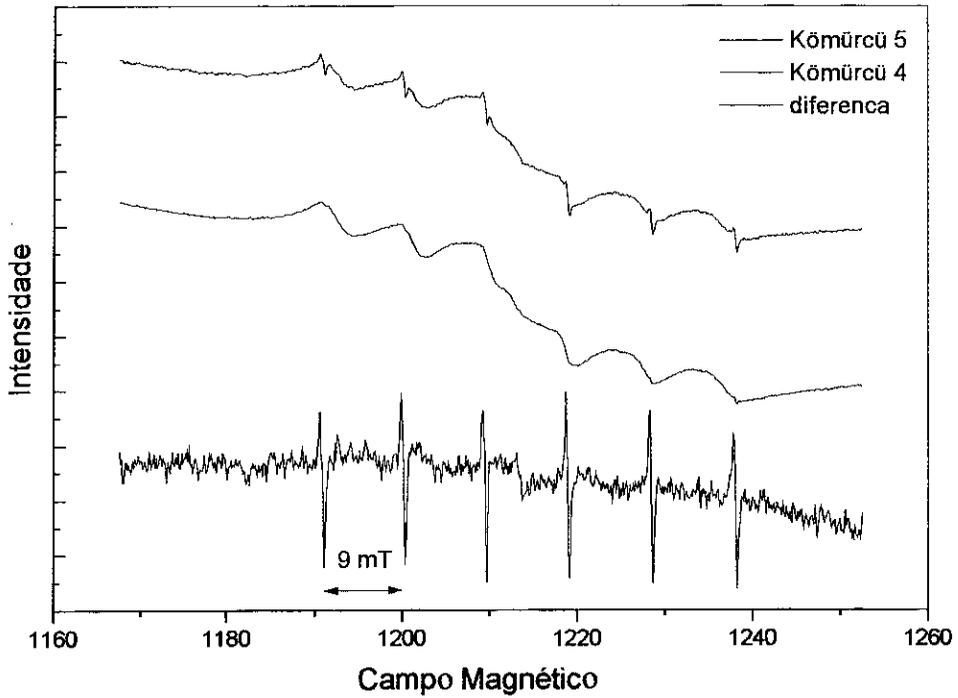


Figura V.B. 5.- Espectros de Mn^{2+} medidos à TA em freqüência de 34 GHz da amostra Kõmürçü 5 mostrando a superposição de linhas de ~4 mT e 0,5 mT de largura, e Kõmürçü 4 mostrando somente as linhas de 4 mT. Na parte inferior observa-se o resultado da subtração dos espectros.

Anatólia Sudeste (Bingöl)

Os espectros de ESR das amostras de obsidiana da região sudeste da Anatólia, medidos à TA em frequência de 9,5 GHz podem ser vistos na Figura V.B.6.

Nos espectros das amostras calco-alcálicas de Çatak e Ala Tepe vemos intensas linhas de FMR com largura de 298 mT e 266 mT respectivamente. Superpostas a estas linhas observa-se as ressonâncias devidas às espécies paramagnéticas em $g \sim 4,28$.

No espectro da obsidiana de Orta Duz observa-se o predomínio dos sinais paramagnéticos, em $H_{res}=160$ mT ($g \sim 4,2$) e 342 mT ($g = 1,97$), que somados produzem um espectro semelhante aos observados nas amostras de Balata dei Turchi (Pantelleria) e discutidos no Capítulo IV. Nesta amostra a largura de linha do sinal em $g=4,2$ é de aproximadamente 20 mT.

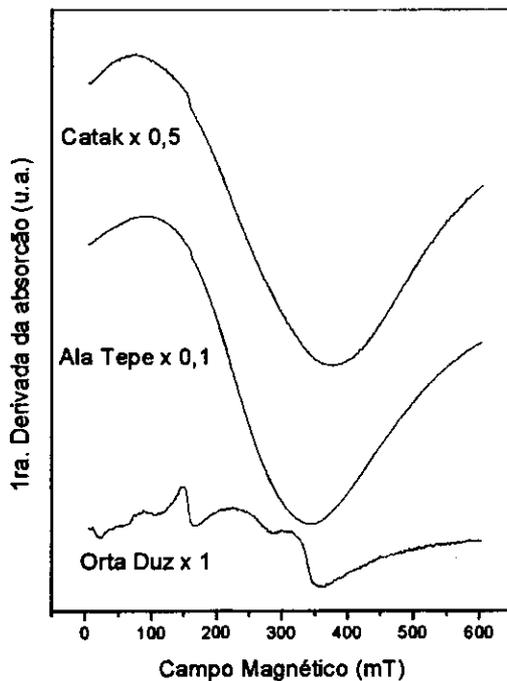


Figura V.B. 6.- Espectros de ESR obtidos à TA em frequência de 9,5 GHz, das amostras de Bingöl.

As semelhanças observadas entre os espectros de Orta Duz e Pantelleria, concordam com o fato desta amostra ser do tipo hiperalcalino como mostra a Tabela C.4 do Apêndice C, e confirmaria que amostras com alto conteúdo de $K_2O + Na_2O$ apresentariam espectros

predominantemente paramagnéticos com linhas muito largas, que permitiriam facilmente distingui-las de amostras de obsidiana de outros tipos químicos.

Os espectros obtidos em banda-Q das obsidianas calco-alcalinias de Çatak e Ala Tepe, Figura V.B.7, mostram linhas de FMR de formato de intensidade diferentes. No caso de Çatak o espectro obtido tem uma largura de linha de 357 mT, entanto que na obsidiana de Ala Tepe a linha, mais intensa e simétrica, apresenta largura menor (~ 270 mT), e campo ressonante (H_{res}) próximo de 1120 mT. Em nenhum dos espectros é possível distinguir linhas correspondentes ao espectro de Mn^{2+} .

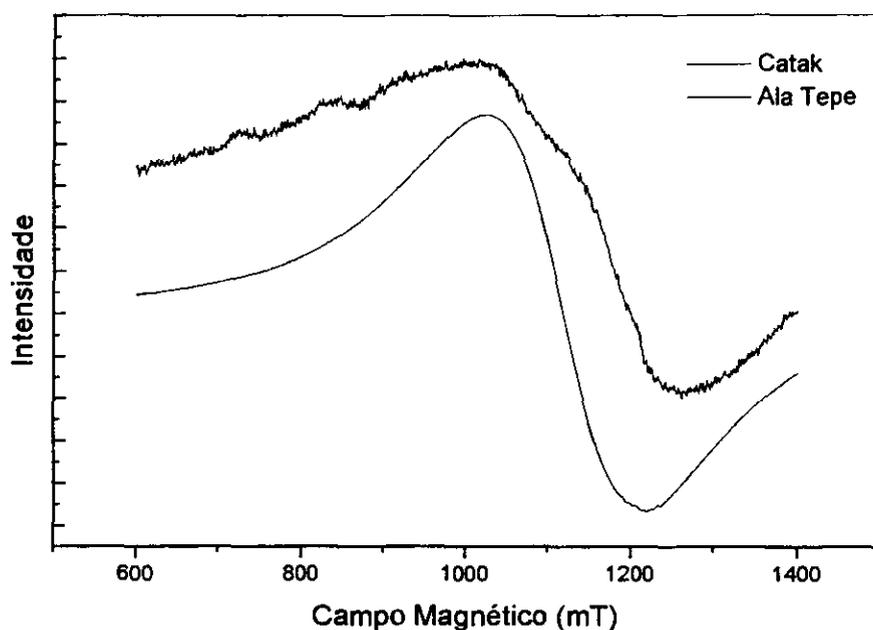


Figura V.B. 7.- Espectros de ESR normalizados, obtidos à TA em frequência de 34 GHz, das amostras calco alcalinas de Çatak e Ala Tepe.

Os espectros obtidos à TA das amostras de obsidiana da Capadócia e da região sudeste da Anatólia mostram que em alguns casos seria possível fazer uma identificação destas amostras usando somente os espectros à TA. Este seria o caso da amostra de Orta Duz, cujo espectro de ESR característico permite distingui-la facilmente das obsidianas de outras regiões. É importante destacar também a diferença encontrada nas medidas feitas em banda-Q, das

AMOSTRA	FMR				EPR
	Banda-X		Banda Q		g=4,3
	Γ (mT)	H_{res} (mT)	Γ (mT)	H_{res} (mT)	Γ (mT)
Kom 1a	319	266	346	1130	
Kom 1b	313	261			13
Kom 2	307	269	365	1118	
Kom 4	317	267	355	1118	
Kom 5	308	247	354	1145	14
Kom 6	307	266			
Kom 7	307	259	328	1116	
Kom 8	301	263	328	1097	
Kom 9	286	252	344	1111	13
Kom 12	319	276	357	1153	10
Kom 14	297	280			15
Kom 17	280	265	342	1107	14
Bozkoy Gite	291	273	300	1153	13
Bozkoy Coupe	303	264	307	1126	13
Kabak Tepe	289	265	319	1112	13
Kayirli Este	290	279	363	1117	13
Nenezi Dag	295	255	357	1109	13
Orta Duz					21
Çatak	282	234	356	1142	14
Ala Tepe	264	217	271	1114	5

Tabela V.B.1.- Valores de campo ressonante (H_{res}), e largura de linha (Γ) medidos nos espectros de absorção de FMR das amostras da Anatólia, em frequência de 9,5 GHz (banda-X) e 34 GHz (banda- Q). A largura de linha do sinal de EPR em g=4,3 foi medida na primeira derivada do espectro de absorção obtido a 5 K.

amostras calco-alcálicas de Çatak e Ala Tepe, cujas composições químicas semelhantes tornam difícil sua identificação através de técnicas de análise química.

No caso das amostras da região central da Anatólia vemos que pela semelhança dos espectros de ESR medidos à TA em banda-X e banda-Q, estes seriam de pouca utilidade na discriminação e identificação de material proveniente das diferentes formações de obsidiana localizadas no complexo do Göllu Dag e no vizinho vulcão Nenezi Dag.

V.B.2 Estudo da dependência do sinal de FMR com a temperatura

Nos espectros obtidos entre TA e 5K, em frequência de 9,5 GHz, observou-se na maioria das amostras a variação da intensidade dos sinais ferromagnéticos e o aumento constante da intensidade dos sinais paramagnéticos, como mostra a Figura V.B.8. onde plotamos uma seqüência de espectros obtidos da amostra Bozkoy Gite a várias temperaturas.

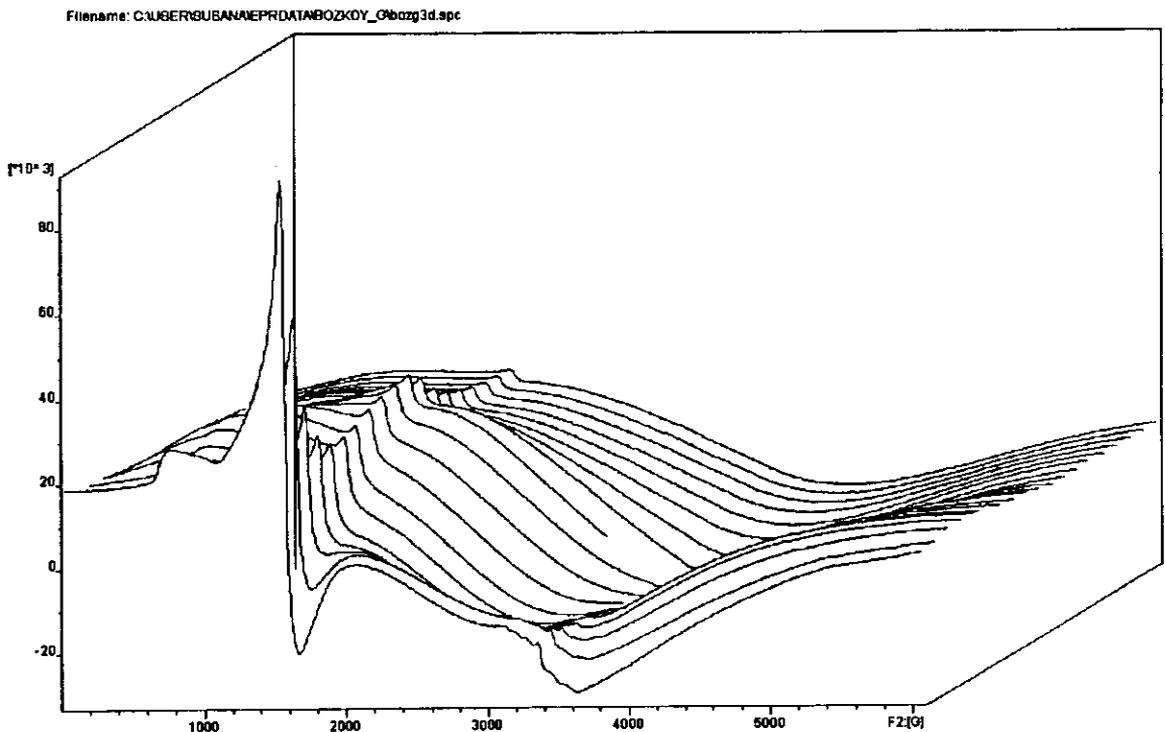


Figura V.B. 8.- Seqüência de espectros de ESR da amostra Bozkoy Gite (Göllu Dag), obtidos em banda-X a temperaturas entre 5K e TA.

No Capítulo IV vimos que o estudo da dependência do sinal de FMR com a temperatura de medida, pode em alguns casos ser útil tanto na identificação do tipo de partícula ferromagnética responsável pelo espectro observado, quanto na observação de tendências no comportamento do sinal, que possam servir para identificar grupos de amostras.

Na Figura V.B.9. vemos a variação da intensidade do sinal de FMR em função da temperatura de medida para as amostras da Capadócia central.

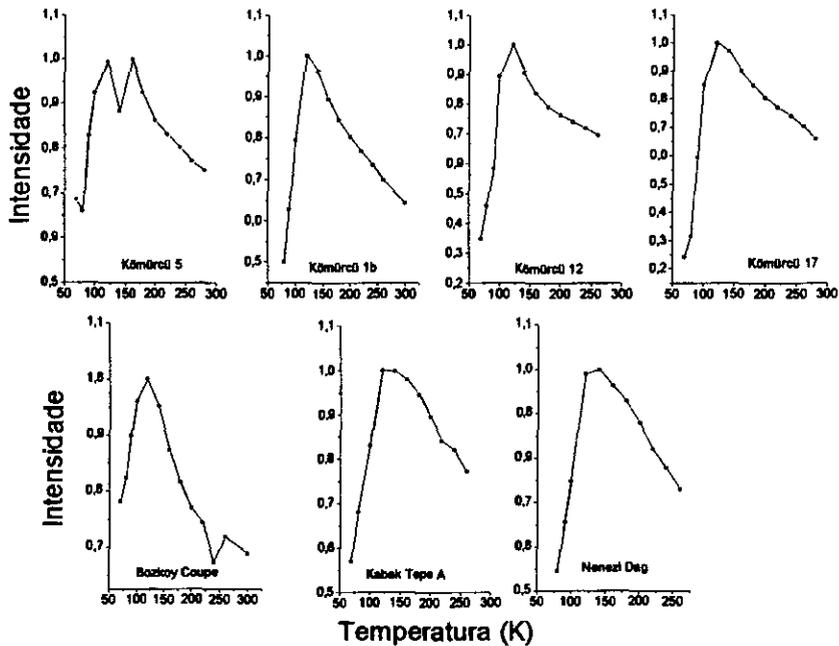


Figura V.B. 9.- Gráficos de intensidade do sinal de FMR em função da temperatura, obtidos das amostras de obsidiana da Capadócia medidas em frequência de 9,5 GHz.

No caso das amostras da Capadócia vemos que o sinal de FMR aumenta de intensidade na faixa entre TA e aproximadamente 100 K e diminui para temperaturas menores, indicando a presença de partículas de óxido de ferro e pouca ou nenhuma contribuição de partículas metálicas.

Nas medidas feitas a diferentes temperaturas nas amostras calco-alcalinas da parte este da Anatólia, vemos o aumento progressivo da intensidade dos sinais (Figura V.B.10), similar ao observado por D. Griscom [3] em misturas de partículas e precipitados de ferro metálico e óxido de ferro. Na faixa de temperatura considerada as amostras de Ala Tepe e Çatak apresentam pouca diferença no comportamento da intensidade do sinal de FMR.

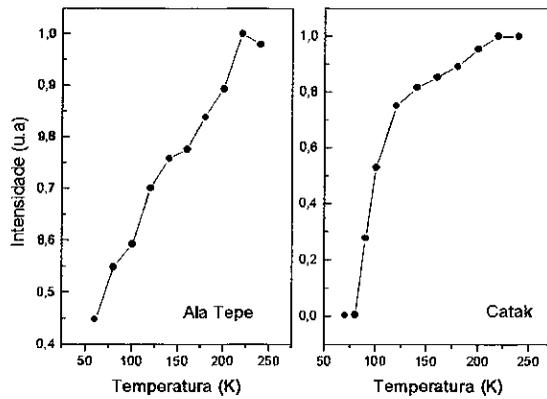


Figura V.B. 10.- Gráficos de intensidade do sinal de FMR em função da temperatura, obtidos das amostras de obsidiana de Bingöl medidas em frequência de 9,5 GHz.

No caso da amostra Orta Duz, as medidas realizadas em função da temperatura mostraram o aumento contínuo dos sinais em $g=4,2$ e $g=2$, como mostra a Figura V.B.11, confirmando o caráter eminentemente paramagnético desta amostra.

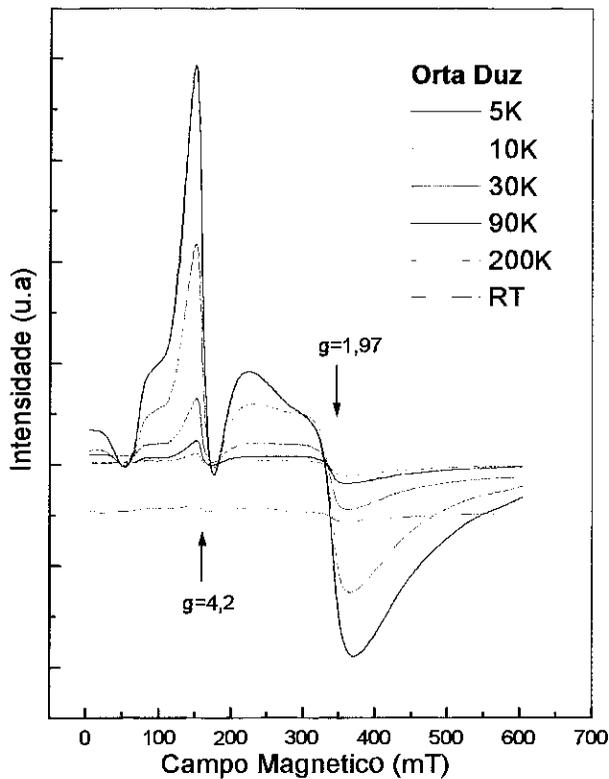


Figura V.B. 11.- Espectros de ESR da amostra Orta Duz medidos em banda-X a temperaturas entre 5 K e 300 K.

V.B.3 Análise do espectro de EPR

Os espectros de EPR das amostras de obsidiana da Anatólia apresentam linhas nas regiões de g próximas a 4,3 e 2, que podem ser associadas às espécies paramagnéticas de Fe^{3+} e Mn^{2+} diluídas na estrutura da obsidiana.

Como vimos nas amostras de obsidiana das ilhas mediterrâneas, as ressonâncias devidas às espécies paramagnéticas podem ser observadas e estudadas nos espectros obtidos a baixa temperatura, quando o espectro de FMR é pouco intenso e as linhas de EPR aumentam exponencialmente de intensidade como na Figura V.B.11.

Na Figura V.B.12 apresentamos os espectros obtidos de várias amostras de K m r c , medidos a 5 K, e neles observamos os mesmos grupos de linhas na região entre $g=10$ e $g=4$, atribuídas a Fe^{3+} . Nestas amostras, como indica a Tabela V.B.1 a linha em $g=4,3$ apresenta-se com uma largura entre 10 mT e 15 mT. Na região de $g=2$ vemos que todas as amostras apresentam, embora fracas, as seis linhas características de Mn^{2+} com intera o hiperfina.

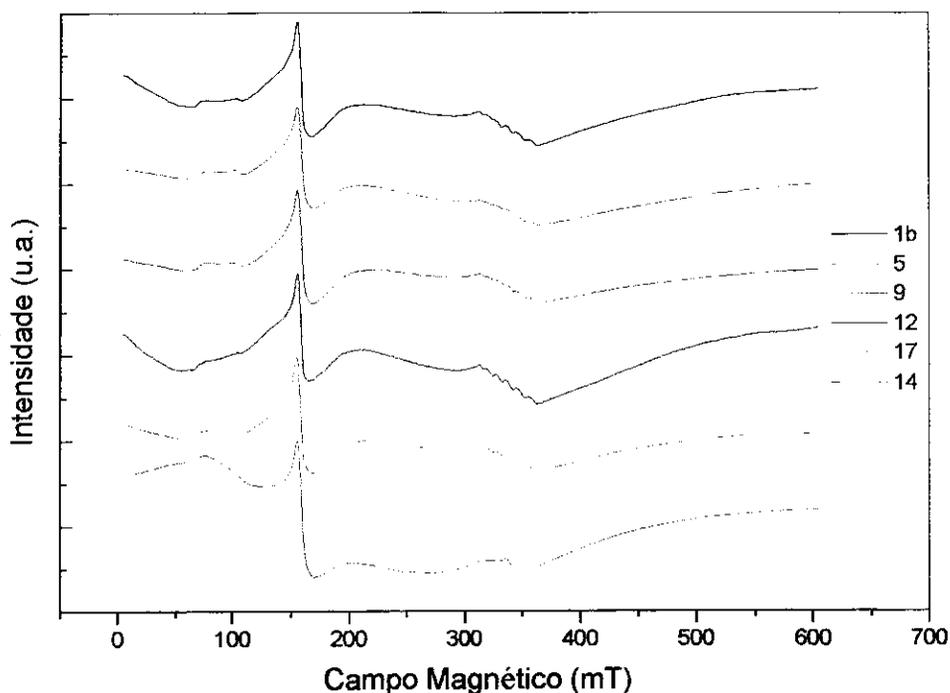


Figura V.B. 12.- Espectros de ESR medidos a 5 K, das amostras de K m r c  (G llu Dag), mostrando as ressonâncias correspondentes às espécies paramagnéticas de Fe^{3+} e Mn^{2+} .

Na Figura V.B.12, vemos o espectro correspondente à amostra K m rc  14, que superposta às linhas de EPR apresenta um sinal de FMR em $g \sim 5$, com 162 mT de largura que atribuímos   fase ferromagnética em forma de precipitado vermelho, abundante nesta amostra.

A compara o entre os espectros medidos a 5 K, das obsidianas obtidas de vários depósitos da Capadócia, pode ser feita observando a Figura V.B.13, onde vemos que todos os espectros se apresentam compostos pelas mesmas linhas e de tal forma semelhantes entre si que resulta difícil diferenciar uma amostra de outra.

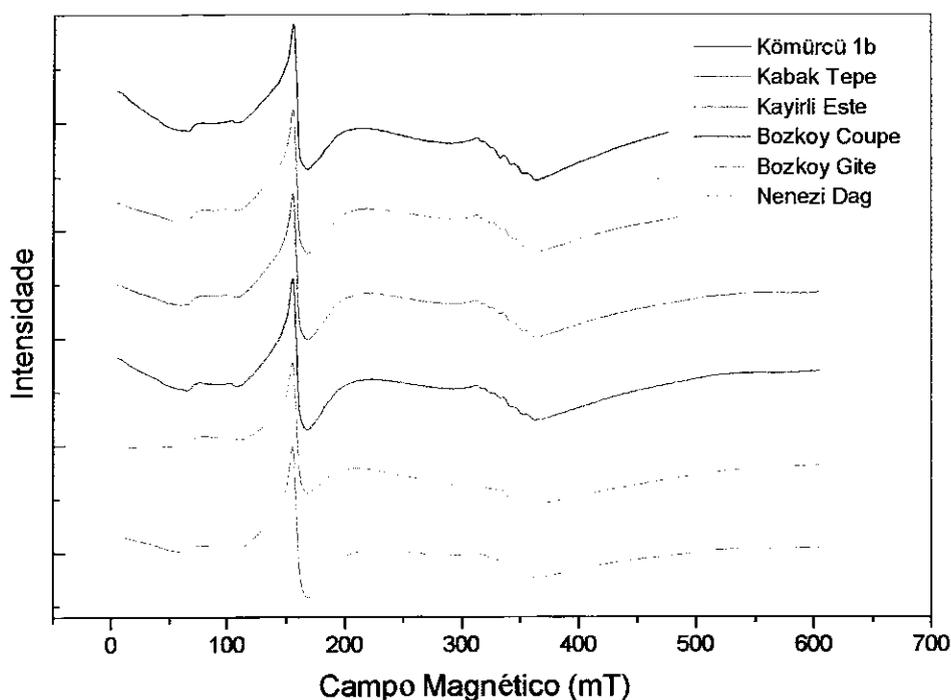


Figura V.B.13.- Espectros de ESR medidos a 5 K, das amostras de obsidiana da Capadócia.

Nos espectros das amostras da região de Bing l medidos a 5 K, Figura V.B.14, vemos que o espectro de EPR da amostra  atak está formado pelos grupos de linhas nas regiões de g entre 10 e 4,3 e em $g \sim 2$, correspondentes a espécies paramagnéticas de Fe^{3+} e Mn^{2+} . Nesta amostra a linha em $g=4,3$ apresenta uma largura de aproximadamente 14 mT. Entretanto, o espectro da amostra Ala Tepe medido a 5 K, que apresenta os mesmos grupos de linhas nas regiões de $g = 4,3$, com largura de 5 mT, e $g \sim 2$, mostra sobre esta última uma linha em

$g = 1,92$ com aproximadamente 12 mT de largura. Esta ressonância é muito semelhante à observada no Capítulo V, em algumas das amostras do Monte Arci (Sardenha).

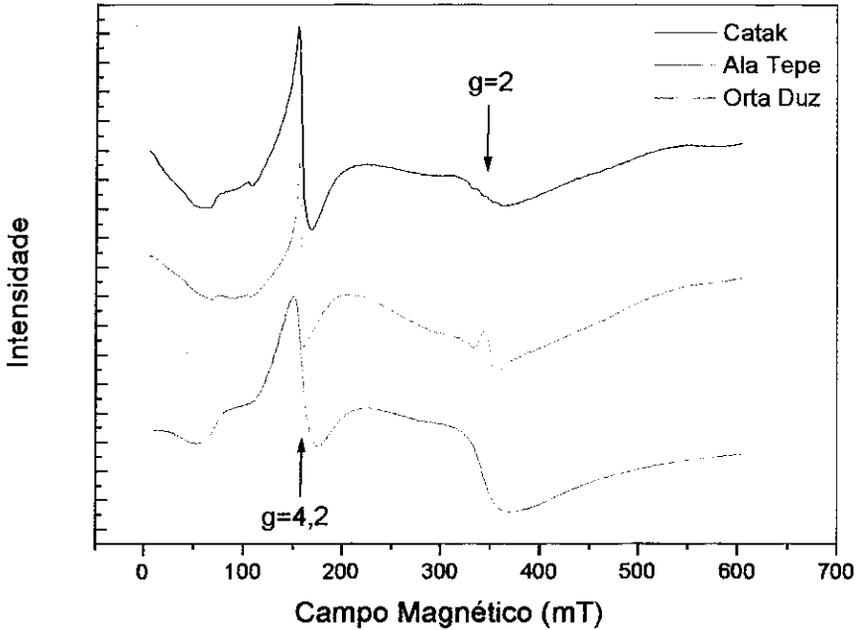


Figura V.B.14.-Especros de ESR das amostras de Bingöl (Çatak, Ala Tepe e Orta Duz) medidos a 5 K, em frequência de 9,5 GHz.

O alargamento das linhas de EPR correspondentes ao Fe^{3+} e Mn^{2+} paramagnéticos, devido à interação dipolar entre íons próximos, produz no espectro de ESR da amostra de Orta Duz medido a 5 K uma linha em $g=4,2$ de 21 mT de largura atribuída a Fe^{3+} , e no caso do Mn^{2+} uma só linha onde não é possível distinguir o desdobramento produzido pela interação hiperfina entre os elétrons e o núcleo com $I=5/2$. Estes alargamentos sugerem que nesta amostra, igual que nas amostras de Balata dei Turchi estudadas no Capítulo IV, haveriam fases cristalinas ricas em Fe e Mn ou regiões enriquecidas nestes elementos.

As observações feitas no estudo por ESR das amostras da Anatólia sugerem que embora atribuímos os espectros destas amostras ao resultado da superposição de linhas de FMR e EPR, devidas às mesmas fases ferromagnéticas (precipitados de óxido de ferro e ferro metálico) e espécies paramagnéticas (Fe^{3+} e Mn^{2+} estrutural ou isolado), existem diferenças seja na intensidade ou na largura das linhas de ressonância que permitiriam a classificação das amostras. Este é o caso das amostras de obsidiana da região central (Capadócia) e sudeste (Bingöl).

Em relação às amostras da região central, as diferenças encontradas entre os espectros de ESR, obtidos a diferentes temperaturas entre TA e 5K, de amostras provenientes de diferentes vulcões como Göllu Dag e Nenzenzi Dag não se mostraram significativas o suficiente e portanto podemos considerar as amostras como indistinguíveis do ponto de vista da ESR.

O mesmo acontece com as amostras obtidas de várias jazidas localizadas no vulcão Göllu Dag (Kayirli este, Kabak Tepe, Bozkoy Gite, Bozkoy Coupe e Kömürçü). A semelhança encontrada entre os espectros destas amostras, obtidos a diferentes temperaturas e em duas frequências de microonda, é coerente e justificável se consideramos o Göllu Dag como uma unidade vulcânica onde os diferentes afloramentos de obsidiana apresentam a mesma composição química, e formaram-se sob condições similares.

O grupo de amostras obtidas da ravina de Kömürçü confirma esta homogeneidade em forma local.

No caso das amostras da região este da Anatólia (Bingöl), os resultados indicam que as três amostras estudadas correspondem a dois sub-grupos. A amostra de Orta Duz, com espectros paramagnéticos, semelhantes aos obtidos de outras obsidianas e vidros peralcalinos, e as amostras de Çatak e Ala Tepe que correspondem a obsidianas de tipo calco-alcálicas e exibem espectros fortemente magnéticos. Estes sub-grupos são coincidentes com a classificação Bingöl A e Bingöl B, feita com base na composição química das obsidianas.

Dentro do sub-grupo Bingöl B, as diferenças observadas nos espectros de FMR medidos à TA em banda-Q, na variação da intensidade da linha de FMR em função da temperatura de medida em banda-X, e nos espectros paramagnéticos, sugerem que poderia haver na espectroscopia por RSE uma possibilidade de distinguir entre as amostras

provenientes de Çatak e as provenientes de Ala Tepe. Este resultado é sumamente animador, devido à dificuldade encontrada na diferenciação das obsidianas destas duas fontes aplicando outros métodos (análise química e TF), mas um estudo mais extenso com maior número de amostras se faz necessário.

Em conclusão podemos dizer que no caso da Anatólia, a RSE é uma técnica que pode permitir a distinção entre amostras de obsidiana da parte central e este. Nos espectros das obsidianas da parte sudeste, seria possível encontrar diferenças importantes entre amostras provenientes de fontes diferentes, sendo no entanto preciso o estudo de um número maior de amostras, que sistematize as diferenças observadas. Os espectros obtidos da região central, e especificamente do Göllu Dag, mostram que os diferentes afloramentos são indistinguíveis do ponto de vista da ESR. Sendo este resultado coerente com a origem das amostras nos indica a potencialidade da ESR para este tipo de estudo.

Bibliografia

- [1] M.-C. Cauvin, A. Gourgaud, B. Gratuze, J.-L. Poidevin, G. Poupeau, Editors Synthèse sur l'obsidienne au Proche-Orient: du Volcan a l'outil (geologie, Geochimie, datation, archeologie), BAR Int. Series, Oxford. Tempus Reparatum (*em prelo*).
- [2] R. Burns, Mineral Mössbauer spectroscopy: Correlation between chemical shift and quadrupole splitting parameters, Hyp. Int. 91 (1994) 739-743.
- [3] D. Griscom, Ferromagnetic resonance of precipitated phases in natural glasses, Journal of Non-Crystalline solids 67 (1984) 81-118.
- [4] J.A. Weil, J.R. Bolton, J.E. Wertz, Electron Paramagnetic Resonance, John Wiley & Sons Inc. (1994).

CAPÍTULO VI

CONCLUSÕES GERAIS

O objetivo deste trabalho de tese consistiu em desenvolver uma metodologia para a aplicação da espectroscopia Mössbauer (EM) e a ressonância de spin eletrônico (ESR) em estudos de proveniência de obsidiana, explorando a possibilidade de identificar amostras de obsidiana da mesma origem, através da caracterização dos ambientes químicos ocupados pelos íons de Fe nas fases amorfa e cristalina precipitadas nesse vidro natural.

Os resultados obtidos, aplicando EM ao estudo de amostras de obsidiana coletadas diretamente das jazidas localizadas nas ilhas mediterrâneas de Lipari, Palmarola, Pantelleria e Sardenha e de objetos arqueológicos encontrados em assentamentos Neolíticos localizados na Itália peninsular indicam que a composição química diferente da obsidiana das quatro ilhas, pode levar à formação de ambientes químicos também diferentes para os íons de Fe, que podem ser observados e caracterizados por espectroscopia Mössbauer.

Assim, no caso das obsidianas peralcalinas provenientes de Pantelleria, que apresentam o mais elevado teor de Fe dentro do conjunto estudado, os espectros Mössbauer estão caracterizados pela forte absorção e pelo caráter principalmente paramagnético. Embora estas obsidianas apresentem um teor de ferro de três a seis vezes maior que o das outras ilhas, a ausência ou escassez de fases magnéticas, assim como a maior concentração de Fe^{3+} , podem ser também explicados pelo alto teor de elementos alcalinos (Na, K, etc.) que favorecem a permanência dos íons de Fe na fase vítrea da obsidiana, resultando em sítios com valores de parâmetros hiperfinos muito característicos.

Outras obsidianas, como as do complexo vulcânico do Monte Arci na Sardenha, exibem espectros Mössbauer com valores relativamente altos para o QS do Fe^{2+} paramagnético e em alguns casos podem ter uma componente magnética da ordem de 15 % a 20 % da área total e ausência ou escassez de Fe^{3+} paramagnético. A formação de fases magnéticas, em alguns casos acompanhada pela deficiência de Fe^{3+} , parece ser uma

característica que permitiria dentro das amostras do Monte Arci distinguir dois sub-grupos (A e B) que seriam coincidentes com os grupos resultantes da classificação baseada nas diferenças de teor de U observadas por G. Bigazzi durante a caracterização por traços de fissão (TF).

Em relação à obsidiana de Lipari e Palmarola, a semelhança encontrada entre os parâmetros hiperfinos das amostras de ambas as ilhas parece representar um obstáculo para distinguí-las sem ambigüidade. Entretanto, a obsidiana de Palmarola apresenta em quase todas as amostras estudadas, das quais somente uma é amostra geológica, a contribuição de uma fase magneticamente ordenada que nos espectros das amostras de Lipari está ausente ou é muito pequena.

A caracterização da obsidiana de Lipari se torna difícil pelo fato de não termos informação precisa de quantas fontes foram exploradas durante a Idade da Pedra, nem de sua localização, pois muitas delas parecem estar esgotadas ou cobertas por produtos vulcânicos de erupções mais recentes. Como resultado desta falta de informação, ao tratar as amostras de obsidiana de Lipari como provenientes de uma única formação, obtemos dados com um alto grau de dispersão em comparação ao observado nas outras ilhas, das quais em geral, o número e localização das fontes são conhecidos.

O uso de gráficos bi-dimensionais correlacionando os parâmetros hiperfinos das espécies paramagnéticas de ferro encontradas nas obsidianas das ilhas mediterrâneas, visando identificar o material de mesma origem através da comparação, não parece ser o método mais adequado, pois dependendo dos parâmetros escolhidos os pontos correspondentes às amostras provenientes das diferentes fontes se superpõem de diversas maneiras. Essa superposição de grupos de amostras de proveniência diferente, observada no plano, pode ser levantada através do uso simultâneo de vários parâmetros, isto é comparando os parâmetros em espaços de dimensão maior que dois ou hiper-espaços nos quais o grupamento é feito aplicando-se métodos estatísticos de análise.

Um primeiro tipo de análise estatística que se mostrou eficaz na conformação dos grupos, foi a análise de conglomerados usando o método de Ward com distâncias euclidianas num espaço de oito dimensões onde foram considerados como coordenadas os parâmetros hiperfinos (IS e QS) das três espécies de Fe paramagnético, a relação Fe^{3+}/Fe^{2+} e a contribuição das fases magnéticas à área relativa.

A classificação através da análise de conglomerados, e o uso de dendogramas de classificação, mostram resultados importantes que devemos salientar, pois são coerentes com alguns fatos que conhecemos sobre as amostras. Assim por exemplo, as obsidianas de Pantelleria, que pertencem a um grupo químico diferente, na análise estatística de conglomerados, formam um grupo bem diferenciado que é o primeiro em se afastar. Por outro lado a conformação com as amostras de Lipari de mais um sub-grupo, viria reforçar a teoria que em Lipari haveria várias jazidas e formações de obsidiana utilizadas nas épocas pré-históricas, porém desconhecidas atualmente.

O uso de funções discriminantes se mostrou eficiente na comprovação dos resultados da análise de conglomerados. Neste tipo de análise é possível construir as funções discriminantes somente com os dados das amostras, cuja origem é conhecida, ou foi estabelecida por outros métodos de análise, e depois aplicando as funções calculadas às amostras de origem desconhecida, podemos determinar com qual dos grupos predeterminados teriam maior semelhança as amostras de proveniência desconhecida. O procedimento foi aplicado na identificação dos artefatos de obsidiana de origem desconhecida encontrados na ilha de Filicudi, resultando seis amostras com probabilidade maior que 0,9 de pertencer à alguma fonte de Lipari e duas amostras com probabilidades muito próximas de serem originárias de Palmarola ou de alguma fonte de Lipari. Este resultado está de acordo com os estudos arqueológicos, que apontam Filicudi como um lugar onde eram trabalhadas as obsidianas extraídas de Lipari.

Estes resultados comprovam a eficácia da metodologia usada para a aplicação da espectroscopia Mössbauer aos estudos de proveniência de obsidianas, pois não só se mostrou capaz de fornecer informações complementares às obtidas por outras técnicas de análise, como também em alguns casos, permitiu resolver as ambigüidades não esclarecidas com outras técnicas.

A metodologia sugerida contemplaria uma seqüência de três passos para o tratamento dos dados obtidos dos espectros Mössbauer, que são: 1.- a comparação dos parâmetros hiperfinos em gráficos de duas dimensões, úteis na detecção e identificação dentro do conjunto de amostras cujo comportamento singular se afasta da média do grupo ao qual supostamente pertencem (i.e. Fossa della Pernice em Pantelleria e Santa Caterina Pitinuri 4 em Sardenha). 2.- a aplicação de métodos estatísticos de agrupamento onde as amostras não

sejam atribuídas a priori a nenhum grupo em especial (i.e. métodos de análise de conglomerados, no nosso caso o método de Ward com distâncias euclidianas). 3.- a comprovação dos grupos atribuídos usando análise de discriminantes. No caso de amostras cuja origem é totalmente desconhecida, a identificação é feita principalmente através da análise de discriminantes aplicando as funções construídas com conjuntos de amostras de proveniência conhecida ou estabelecida por outros métodos.

Os resultados obtidos dos espectros de ESR foram tratados de um ponto de vista qualitativo, devido à complexidade dos espectros, nos quais existe superposição de ressonâncias, devidas a espécies paramagnéticas e ferromagnéticas. Entretanto, o espectro de ESR, visto de maneira global, se mostrou útil na identificação de determinado tipo de amostras, como no caso das amostras peralcalinas de Pantelleria ou Orta Duz.

Excetuando as amostras peralcalinas de Balata dei Turchi, todas as obsidianas estudadas mostraram espectros de FMR relativamente intensos, que indicaram a presença de microfases ferromagnéticas não detectadas por outros métodos. O estudo do comportamento dos espectros de FMR com a temperatura de medida pode em alguns casos refletir o tipo de material magnético presente na amostra, aproveitando o fato que o ferro metálico e o óxido de ferro apresentam comportamentos distintos, assim como a mistura de ambos. Mas o estudo do campo de ressonância e a largura da linha do espectro de FMR em função da temperatura não ofereceram informações relevantes.

O estudo das espécies paramagnéticas em alguns casos facilita a identificação das amostras. Assim, o Fe^{3+} estrutural e o Mn^{2+} se apresentam de formas diferentes em amostras das quatro ilhas, sugerindo que um estudo mais profundo destas espécies paramagnéticas poderia conduzir a resultados mais conclusivos.

Os resultados do estudo das amostras de obsidiana das regiões central e sudeste da Anatólia, mostraram que embora as da Capadócia apresentem teores de Fe bastante baixos ($< 2\%$ de Fe_2O_3) e os espectros obtidos foram pouco intensos e de estatística pobre, no caso das obsidianas de K m r   foi possível determinar faixas de valores característicos para os parâmetros hiperfinos. Ao comparar esses valores com os obtidos para as amostras de outros afloramentos (Kabak Tepe, Kayirli Este e Bozk y) localizados no complexo vulcânico do G llu Dag, verificamos que a possibilidade de aplicar EM para distinguir amostras obtidas

dos diferentes afloramentos seria remota, devido à semelhança nos parâmetros obtidos no conjunto de amostras estudadas. Porém, excetuando K m r , todas as outras fontes foram estudadas com amostras únicas, o que não nos permitiria concluir sobre a aplicabilidade da caracteriza o por EM   região central da Capadócia.

O resultado mais importante do estudo da obsidiana do G llu Dag,   que a semelhança observada entre as amostras obtidas das jazidas localizadas no complexo, permitiram demonstrar a homogeneidade do material obtido deste vulcão. Isto  , visto como uma fonte, o G llu Dag apresenta obsidiana muito homogênea, que aparentemente   diferenciável da obsidiana do vizinho Nenezi Dag e da obsidiana da região sudeste da Anadol a.

Em rela o   região de Bing l, vimos que a caracteriza o por EM possibilitaria a diferencia o da obsidiana peralcalina de Orta Duz, da obsidiana calco-alcalina de  atak e Ala Tepe. Estas duas seriam também distinguíveis através dos parâmetros obtidos dos espectros M ssbauer, sendo este um resultado muito importante dada a dificuldade que apresenta a identifica o da obsidiana destes dois depósitos usando análise química e data o por TF.

Por ESR vimos que as obsidianas de Orta Duz apresentaram espectros paramagnéticos similares aos obtidos das amostras de Pantelleria, que permitem distinguí-las das amostras de fontes situadas na Capadócia central, e das de  atak e Ala Tepe. Os estudos de varia o da intensidade do sinal de FMR com a temperatura, mostraram nos espectros de obsidiana da Capadócia, comportamentos diferentes aos observados para as amostras da região sudeste, que poderiam também ser utilizados como critérios de diferencia o. Contudo, esses resultados precisam ser conferidos caracterizando um maior número de amostras de cada uma dessas fontes.

Dos resultados deste trabalho, podemos dizer de uma forma geral, que aplicando critérios adequados   análise dos espectros e dos parâmetros deles obtidos, tanto a EM quanto a ESR seriam técnicas capazes de contribuir   identifica o da proveniência de obsidianas de fontes localizadas nas ilhas do mar Mediterrâneo. No entanto, os resultados do estudo de obsidiana da região da Anadol a mostram que o sucesso da aplica o das técnicas pode ser limitado em fun o das características do material, e da região, em estudo.

A semelhança encontrada entre as amostras das jazidas localizadas no complexo do G llu Dag, conduz   reflexão sobre a designa o de uma fonte de obsidiana, como: uma

jazida, um derrame, um vulcão, um complexo vulcânico ou uma província ou ilha vulcânica. Tudo parece indicar que o significado real de fonte de obsidiana estaria restrito à capacidade da técnica utilizada para distinguir de forma cada vez mais precisa o local de proveniência do material.

Concluindo, com base nos resultados obtidos para os dois casos, ilhas mediterrâneas e Anatólia, podemos sugerir que em continuidade a este trabalho no caso das ilhas mediterrâneas, fossem analisados uma maior e mais variada quantidade de amostras que servissem como padrões de cada uma das fontes.

No caso da Anatólia, além de um maior número de amostras de fontes seria interessante ter acesso a amostras de artefatos arqueológicos desta região.

APÊNDICE A

ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER DE ^{57}Fe

Este Apêndice apresenta de forma sucinta os princípios básicos da espectroscopia Mössbauer. O objetivo dele é introduzir ao leitor nos conceitos fundamentais necessários para entender o que é o efeito Mössbauer, que são as interações hiperfinas, como se manifestam através do espectro Mössbauer e como se interpretam. Maiores detalhes tanto do aspecto fenomenológico quanto dos aspectos experimentais podem ser encontrados na vasta e excelente literatura existente.

A espectroscopia por absorção nuclear ressonante conhecida também como *espectroscopia Mössbauer* (EM) usa fótons gama para induzir transições entre os níveis energéticos dos núcleos da substância em estudo.

A emissão de radiação gama é um dos mecanismos de decaimento dos núcleos radioativos como o ^{57}Fe , cujo esquema de decaimento pode ser visto na Figura A.1.

O núcleo ^{57}Fe produzido a partir de um núcleo de ^{57}Co por captura eletrônica, é formado em estado excitado e em 91 % dos casos decai a seu estado base emitindo um fóton gama de 14,4 keV.

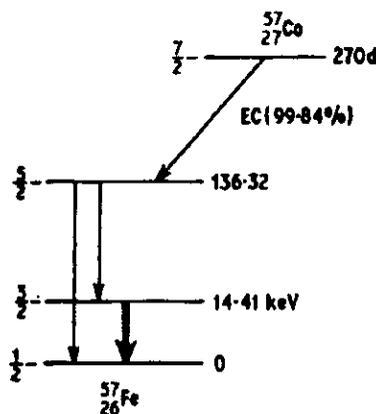


Figura A.1.- Esquema de decaimento do núcleo ^{57}Fe formado a partir do ^{57}Co por captura eletrônica (EC).

O fóton emitido poderia eventualmente ser absorvido por outro núcleo num processo análogo à absorção atômica ressonante, mas como veremos, existem mecanismos que degradam a energia do fóton gama emitido e que foram os principais obstáculos para a detecção experimental da absorção nuclear ressonante. O efeito Mössbauer é único em proporcionar os meios de eliminar os efeitos destrutivos desses mecanismos de degradação [1].

Aplicando o princípio de Heisenberg, o fóton gama é emitido pelo núcleo com uma incerteza em sua energia que está relacionada à vida média do núcleo no estado excitado por:

$$\Gamma\tau \geq \hbar \quad (\text{A.1})$$

Considerando que a vida média do estado excitado é da ordem de 10^{-7} segundos, a largura (Γ) da distribuição estatística de energias para a radiação emitida será da ordem de 10^9 eV. Ou seja, a radiação emitida é praticamente monocromática, pois se a energia da radiação é da ordem de 10 keV, a resolução é de 1 parte em 10^{13} .

A vantagem de tão grande resolução na energia envolvida nas transições nucleares permite que a absorção ressonante possa ser utilizada para estudar o efeito sutil do ambiente extra-nuclear sobre os níveis energéticos do núcleo; mas como mencionado anteriormente existem diversos mecanismos que degradam a energia do fóton gama emitido, sendo os principais o efeito da energia térmica e o recuo do núcleo durante a emissão e a absorção [1].

Consideremos a emissão de um fóton gama por um núcleo de massa M excitado, isolado e em movimento, cuja velocidade na direção de emissão do fóton é V . A energia do núcleo sobre o nível correspondente ao estado fundamental do núcleo em repouso será a soma da energia cinética mais a energia do estado excitado ($\frac{1}{2}MV^2 + E$). Durante a emissão do fóton gama de energia E_γ o núcleo recua modificando sua velocidade que agora será $V + v$, modificando-se também a energia cinética. Estando o núcleo isolado, sua energia deve se conservar de acordo com a seguinte igualdade:

$$\frac{1}{2}MV^2 + E = \frac{1}{2}M(V + v)^2 + E_\gamma \quad (\text{A.2})$$

de onde obtemos o valor real da energia do fóton gama emitido

$$E_\gamma = E + \frac{1}{2}MV^2 - \frac{1}{2}M(V + v)^2 \quad (\text{A.3})$$

ou

$$E_\gamma = E - E_R - E_D \quad (\text{A.4})$$

sendo E_R o termo que só depende da velocidade do recuo (v) representa a energia de recuo. O termo E_D que depende também da velocidade V representa a energia de agitação térmica. Como o momento linear deve também ser conservado no processo de emissão, temos que

$$MV = M(V + v) + E_\gamma/c \quad (\text{A.5})$$

De onde obtemos que o valor da energia de recuo depende da energia do fóton emitido segundo:

$$E_R = E_\gamma^2/(2Mc^2) \quad (\text{A.6})$$

onde E_γ é a energia do fóton, M é a massa do núcleo e c é a velocidade da luz.

A energia Doppler E_D depende da vibração térmica do núcleo e tem uma distribuição de valores que depende da temperatura e cujo valor médio (E_k) por grau de liberdade é aproximadamente $\frac{1}{2} kT$. Como resultado disto a distribuição estatística de energia dos fótons emitidos encontra-se deslocada do valor correspondente ao nível de energia excitado num valor $-E_R$ e tem uma distribuição gaussiana de valores de largura $2E_D$. O mesmo acontece com o espectro de energia para absorção, que tem a mesma forma mas encontra-se deslocado num

valor $+E_R$. A absorção nuclear ressonante somente acontecerá se os espectros de emissão e absorção se superpuserem como mostra a Figura A.2 [2].

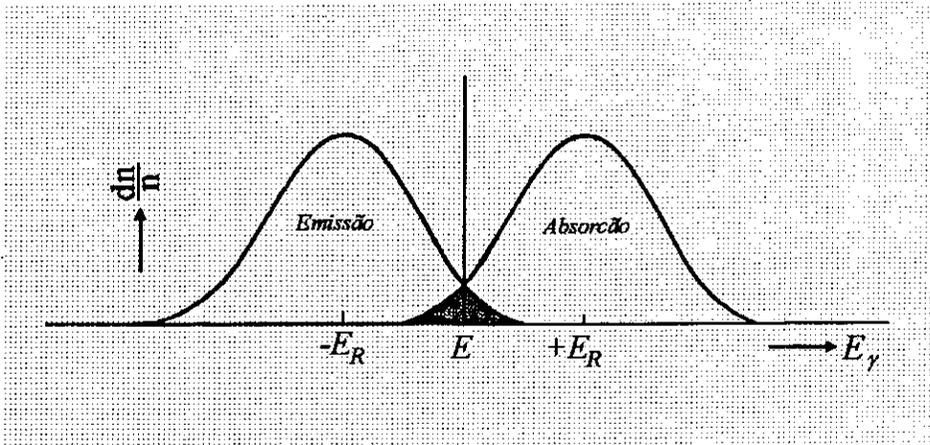


Figura A.2.- Perfis de emissão e absorção de radiação gama dos núcleos da fonte e do absorvedor. A área sombreada representa a superposição.

A descoberta de R.L. Mössbauer em 1957 permitiu eliminar o efeito do recuo dos núcleos fixando-os numa matriz sólida, aproveitando que a energia de recuo é menor que a energia de enlace químico e inversamente proporcional à massa. Então, se a massa M é a massa do cristal, que contem por exemplo 10^{15} átomos, a energia de recuo será menor que Γ e o perfil de energia para emissão e absorção se superpõem de forma tal que a absorção ressonante tenha a probabilidade não nula de acontecer [2].

Do total de fótons gama emitidos sem recuo que chegam ao absorvedor com uma energia adequada para serem absorvidos somente uma fração é absorvida. Essa fração de fótons absorvidos sem transmissão de fónons reflete a *probabilidade* de que no material do absorvedor aconteça absorção sem recuo dos núcleos. A fração f ou fator f , depende exponencialmente da energia da transição e das propriedades vibracionais da rede cristalina do absorvedor, de maneira que f somente é grande se os átomos absorvedores estão fortemente ligados à rede cristalina, como podemos ver da expressão analítica de f em função da temperatura (T) de medida, a temperatura de Debye (θ_D) da substancia absorvedora e da amplitude do deslocamento vibracional do núcleo x :

$$f = \exp\left(\frac{-6E_R}{k\theta_D} \left\{ \frac{1}{4} + \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^2 \int_0^{\theta_D/T} \frac{xdx}{e^x - 1} \right\} \right) \quad (\text{A.7})$$

onde vemos que a probabilidade de absorção e emissão ressonante também aumenta se a temperatura de medida diminui [1, 2].

O *Efeito Mössbauer*, como passou a ser conhecido o efeito de emissão e absorção nuclear sem recuo, possibilita a absorção ressonante quando a diferença de energia entre os níveis do núcleo absorvedor é a mesma que entre os níveis do núcleo emissor; o que significa que o ambiente químico dos núcleos no *absorvedor* deve ser igual ao dos núcleos na *fonte* Mössbauer. No entanto no caso de substancias diferentes, é possível modular a energia de

emissão da fonte através do movimento relativo fonte-absorvedor, e fazer com que os perfis de emissão e absorção coincidam permitindo a absorção ressonante.

O *espectro Mössbauer* de transmissão se produz registrando a absorção da radiação gama em função da velocidade relativa fonte-absorvedor (v'). O valor efetivo do fóton que atinge o núcleo absorvedor difere da energia do fóton gama emitido pela fonte em

$$\delta E_\gamma = (v'/c)E_\gamma \quad (\text{A.8})$$

Para diferentes valores da velocidade v' a superposição dos perfis de emissão e absorção varia entre o máximo (superposição total) e o mínimo (superposição nula), de modo que para valores de v' onde não há superposição não haverá absorção. A distribuição de energia dos fótons emitidos sem recuo pelos núcleos da fonte está dada pela fórmula de Breit-Wigner que produz um perfil de emissão de forma Lorentziana com largura a meia altura dada pela largura de Heisenberg Γ e onde o número de fótons emitidos com energia entre $(E_\gamma - E)$ e $(E_\gamma - E + dE)$ é dado pela expressão:

$$N(E)dE = \frac{f_s \Gamma_s}{2\pi} \frac{dE}{(E_\gamma - E)^2 + (\Gamma/2)^2} \quad (\text{A.9})$$

Similarmente a seção de choque para absorção de fótons com energia E é dada por:

$$\sigma(E) = \sigma_0 \frac{(\Gamma_a/2)^2}{(E_\gamma - E)^2 + (\Gamma_a/2)^2} \quad (\text{A.10})$$

Portanto, a forma da linha do espectro de absorção, que depende da probabilidade que o fóton tenha energia E e da seção de choque para essa energia, também terá forma Lorentziana [2].

A medida do espectro Mössbauer de transmissão é feita varrendo repetidamente uma faixa de velocidades e acumulando contagens que correspondem ao número de fótons transmitidos e detectados para cada valor da velocidade. A intensidade do espectro de transmissão dependerá das propriedades nucleares da fonte (f_s e Γ_s) e do absorvedor (f_a e Γ_a).

Interações Hiperfinas

Devido à grande diferença na ordem de magnitude da energia envolvida nos processos nucleares em relação à energia de enlace químico, geralmente considera-se o núcleo independente do estado químico do átomo. Entretanto os campos elétricos e magnéticos extra-nucleares interagem com o núcleo e afetam a energia dos estados nucleares. As interações do núcleo com seu ambiente externo são denominadas *Interações Hiperfinas*.

O efeito Mössbauer estuda as transições entre os níveis de energia nucleares modificados pelas interações hiperfinas. As diferentes condições e ambientes onde se localiza o núcleo Mössbauer no sólido produzem pequenos deslocamentos nos níveis de energia

nucleares, que a alta resolução da espectroscopia Mössbauer pode detectar através de três interações hiperfinas observáveis [3, 4]:

1. A interação monopolar elétrica.
2. A interação quadrupolar elétrica, e
3. A interação dipolar magnética.

A *interação monopolar elétrica* corresponde à interação coulombiana entre a carga nuclear e o campo elétrico produzido pelos elétrons que o rodeiam, resultando no deslocamento dos níveis de energia nucleares como mostrado na Figura A.3.

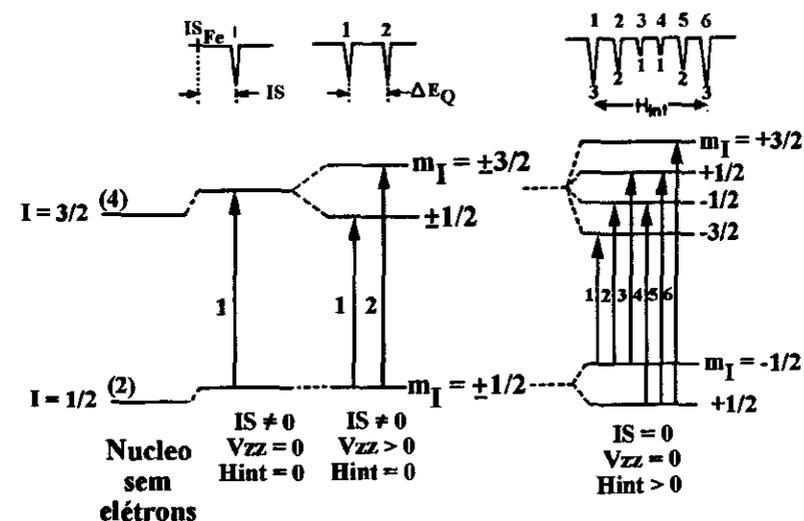


Figura A.3.- Esquema mostrando o deslocamento e desdobramento dos níveis energia nucleares sujeitos ao efeito das interações hiperfinas, e os espectros resultantes das transições [3].

O deslocamento dos níveis de energia depende da conformação do campo elétrico local que é sensível a qualquer fator que mude o número e distribuição dos elétrons, como por exemplo o estado de oxidação e a coordenação.

Na absorção Mössbauer compara-se a energia correspondente aos níveis dos núcleos emissores na fonte com os absorvedores na amostra. A diferença de energia produz deslocamento da posição do pico de absorção, conhecido como *Deslocamento Isomérico Químico* (IS), que geralmente se expressa em relação a algum material padrão como o Fe metálico.

Os elétrons *s* são os que tem maior influência sobre o núcleo, pois eles tem uma probabilidade não nula de estar no volume nuclear. Além disso, a interação entre os elétrons e o núcleo não é igual quando o núcleo está em estado excitado e quando está em estado fundamental, pois o raio nuclear difere em ambos os estados. Considerando esses efeitos a expressão do IS é:

$$IS = const [|\psi_{abs}(0)|^2 - |\psi_{fon}(0)|^2] \delta R/R \quad (A.11)$$

esta expressão, como todas as que se referem às interações hiperfinas, é função de propriedades nucleares e eletrônicas do sistema: $\delta R/R$ representa a variação normalizada do tamanho do núcleo em ambos estados; $[|\psi_{abs}(0)|^2 - |\psi_{fon}(0)|^2]$ representa a probabilidade de ter uma densidade de elétrons s no volume do núcleo no absorvedor (ψ_{abs}) e na fonte (ψ_{fon}).

A influência dos elétrons p , d e f sobre a densidade de elétrons s torna o IS sensível ao estado de oxidação do íon e à arrumação dos elétrons nas camadas (estado de spin) de valência. Na Figura A.4 podemos observar as faixas de valores de IS para os diferentes estados de oxidação e spin do Fe [1].

A covalência do enlace e a coordenação do íon também afetam o IS, observando-se em geral uma diminuição no seu valor quando o número de coordenação diminui [1].

O IS medido como o deslocamento do centro do pico de absorção, corresponde à soma do deslocamento isomérico químico com um termo geralmente pequeno devido à vibração térmica dos núcleos na rede chamado deslocamento Doppler de segunda ordem [1, 2].

A **interação quadrupolar elétrica**, entre o campo elétrico local e o momento quadrupolar nuclear, produz o desdobramento dos níveis de energia nucleares, e a radiação gama pode induzir transições entre os multipletos hiperfinos desdobrados.

Como somente os estados nucleares com $I > 1/2$ apresentam um momento quadrupolar nuclear, no caso do ^{57}Fe o desdobramento quadrupolar hiperfino se observa no estado excitado ($I=3/2$), e não no estado fundamental ($I=1/2$).

A interação entre o gradiente de campo elétrico (∇E), produzido pela distribuição de cargas em volta de um núcleo não esférico, e o momento quadrupolar nuclear (Q), pode ser representado pelo hamiltoniano:

$$H = -(e/6) Q \cdot \nabla E \quad (A.12)$$

e como no caso do IS, o hamiltoniano da interação quadrupolar é função das características do núcleo e do seu ambiente eletrônico.

As transições entre os níveis de energia acontecem seguindo as regras de seleção, de maneira que no caso do ^{57}Fe são permitidas duas transições e cada uma delas produz uma linha de absorção resultando num dubleto com separação Δ chamado **desdobramento quadrupolar** (QS), como mostra a Figura A.3.

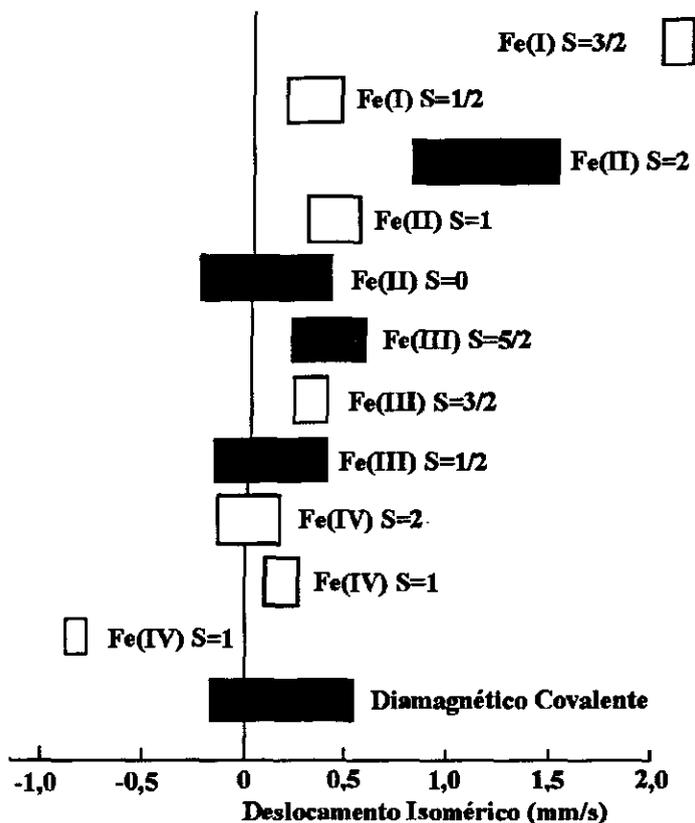


Figura A.4.- Representação aproximada das faixas de valores de IS correspondentes às configurações eletrônicas dos íons de Fe. Os valores estão em relação ao Fe metálico.

O gradiente de campo elétrico que age no momento quadrupolar do núcleo está formado por dois efeitos; a contribuição maior corresponde à forma como os elétrons estão distribuídos nas camadas eletrônicas que envolvem o núcleo e a mais fraca ao gradiente de campo elétrico da rede. Por isto o QS fornece geralmente informação do estado de spin do íon, entretanto a coordenação do sítio ocupado pelo íon deve ser determinada em primeira instância pelo valor do IS e não pelo QS.

Isto explica também a dependência do QS com a temperatura; no caso do Fe^{3+} , de spin $5/2$, os elétrons estão distribuídos com simetria esférica e o QS resulta somente da assimetria do campo elétrico cristalino que muda pouco com a temperatura. No Fe^{2+} a temperatura influencia a população dos estados e o QS muda com a temperatura [1, 3].

Finalmente a *interação dipolar magnética* é devida ao fato que o núcleo com número quântico de spin (I) maior que zero possui um momento magnético μ capaz de interagir com um campo magnético B . O hamiltoniano da interação é:

$$H = -\mu B \quad (\text{A.13})$$

e os níveis de energia resultantes da interação são:

$$E_m = -g\mu B m_z \quad (\text{A.14})$$

onde m_z é o número quântico magnético e pode assumir valores: $+I, +I-1, \dots -I+1, -I$.

O resultado da interação do campo com o momento magnético é o levantamento da degenerescência dos $2I+1$ níveis de energia igualmente espaçados. A radiação gama pode induzir transições entre os níveis correspondentes aos estados fundamental e excitado sempre que se cumpra a regra de transição $\Delta m_z = 0, \pm 1$. A observação através das transições da estrutura magnética hiperfina se conhece como *efeito Zeeman nuclear*.

No caso do ^{57}Fe o espectro magnético é um conjunto de seis linhas como mostra a Figura A.3. A intensidade relativa das linhas é $3:x:1:1:x:3$ onde x varia entre zero e 4 dependendo da direção de propagação da radiação em relação ao campo magnético. Para amostras em pó $x=2$ [3].

Se não existe efeito combinado da interação magnética dipolar e da interação quadrupolar elétrica, a distancia entre duas linhas sucessivas no espectro de desdobramento Zeeman é uma constante que depende do valor do campo magnético sentido pelo núcleo. Mas se ambos os efeitos estão presentes e atuam simultaneamente sobre o núcleo, os níveis de energia se deslocam produzindo picos de absorção separados entre si por distâncias diferentes. Quando a interação quadrupolar elétrica é suficientemente forte, não pode ser considerada como uma perturbação da interação magnética e as transições com $\Delta m_z = \pm 2$ podem deixar de ser proibidas [3].

Além das informações fornecidas pelas interações hiperfinas, é possível obter informações de caráter dinâmico sobre a rede onde se encontra o núcleo Mössbauer. Assim da intensidade do espectro podemos obter informações sobre o fator f , a largura e forma da linha de absorção e a uniformidade dos sítios ocupados pelos núcleos Mössbauer, sendo esta uma informação importante no estudo de materiais amorfos [3].

O comportamento do espectro a diferentes temperaturas pode também dar informações sobre os mecanismos de relaxação e através delas da ordem de grandeza das partículas magnéticas.

Mas uma das aplicações mais comuns da espectroscopia Mössbauer em mineralogia é a determinação da ocupação relativa dos diferentes sítios onde o Fe pode localizar-se, pois para cada sítio cristalográfico ocupado por Fe^{2+} ou Fe^{3+} haverá um duplete quadrupolar ou um sexteto magnético, e assumindo que o fator f é o mesmo para todos os sítios a intensidade relativa (área relativa) dos sub-espectros proporciona uma medida da população relativa dos sítios e da relação oxi-redox $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$, sendo este um resultado importante no estudo da termodinâmica da formação da rocha [4].

Bibliografia

- [1] T.C. Gibb, Principles of Mössbauer Spectroscopy, Chapman and Hall (1976).
- [2] N.N. Greenwood, T.C. Gibb, Mössbauer Spectroscopy, Chapman and Hall Ltd. London (1971).
- [3] G.J. Long, Mössbauer Spectroscopy Applied to Inorganic Chemistry, Vol. 1, Plenum Press (1984).
- [4] A.S. Marfunin, Advanced Mineralogy, Vol. 2, Methods and Instrumentation: Results and Recent Developments, Springer-Verlag (1995).

APÊNDICE B

PRINCÍPIOS DE RESSONÂNCIA DE SPIN ELETRÔNICO

A ressonância de spin eletrônico (ESR) é o fenômeno de absorção ressonante de radiação eletromagnética na faixa de frequência de microondas, por uma substância. Requisito indispensável para que aconteça a absorção é a presença na substância de átomos ou íons com camadas eletrônicas parcialmente cheias, ou elétrons desemparelhados [1].

O mecanismo da absorção ressonante da radiação eletromagnética é bastante simples de compreender aplicando um modelo semiclassical, onde consideramos a energia que possui um momento dipolar magnético μ , interagindo com um campo magnético B ,

$$E = \mu \cdot B \quad (1)$$

Como a energia magnética (E) é proporcional ao campo magnético, ao momento dipolar magnético e a direção relativa de ambos, a quantização do momento magnético em relação ao campo produz a quantização dos níveis de energia, de modo que por exemplo no caso de um momento dipolar magnético devido a um elétron desemparelhado e isolado haverá dois níveis de energia, ou *níveis Zeeman*, cujos valores são $\pm g_e \beta_e B/2$, onde β_e é o magneton de Bohr, g_e é a constante de desdobramento Zeeman, e B representa o valor do campo magnético que age com o momento magnético μ , com componentes na direção do campo $g_e \beta_e M_s$. ($M_s = \pm 1/2$).

A transição entre dois níveis de energia de interação magnética, pode acontecer pela absorção (ou emissão) de um fóton ou quanto de energia eletromagnética cujo valor coincida com a diferença de energia entre os níveis Zeeman. Ou seja e que no caso haverá absorção de energia quando se satisfaga a *condição de ressonância*:

$$h\nu = g_e \beta_e B \quad (2)$$

A equação B.2 mostra que se variamos o valor do campo magnético (ou da frequência da microonda) é possível sintonizar os momentos magnéticos até alcançar a condição de ressonância e produzir a absorção. O arranjo experimental usado para realizar as medidas de ESR consiste em uma fonte de radiação eletromagnética ou klystron que em geral opera em frequências fixas de 9,5 GHz (banda-X) ou 34 GHz (banda-Q), o ressonador ou cavidade ressonante onde se coloca a amostra, e que deve ser sintonizado com a microonda de tal forma que a densidade de energia dentro da cavidade seja vários ordens de magnitude maior que na guia de onda, o campo magnético que gera o desdobramento Zeeman dos níveis de energia e um detetor para detectar a radiação eletromagnética, e a amostra [1].

Se tratássemos somente com elétrons desemparelhados e isolados, a ESR seria uma técnica de pouca utilidade, pois como resultado da absorção de energia a única informação que poderíamos obter seria o valor da constante de desdobramento Zeeman, g_e . Mas na realidade, quando trabalhamos com momentos dipolares magnéticos, devidos à elétrons desemparelhados

de íons em substâncias, além do campo magnético aplicado externamente aparecem outros campos locais e interações que fazem da ESR uma técnica espectroscópica amplamente utilizada em biologia, química, mineralogia e física.

As espécies que possuem elétrons desemparelhados e portanto podem ser estudadas por ESR são:

- Radicais livres em fases sólidas, líquidas ou gases. Abrangendo nesta categoria os átomos, moléculas ou íons com elétrons desemparelhados.
- Ions de elementos de transição, que podem ter cinco ou sete elétrons desemparelhados e por este motivo não estão considerados na categoria anterior.
- Defeitos pontuais, como vacâncias e impurezas localizadas, comuns em cristais e vidros.
- Sistemas com elétrons de condução, semicondutores e metais.

Todas estas espécies possuem momentos magnéticos dipolares μ , relacionados ao momento angular total J cujas componentes em uma dada direção estão quantizadas e seu valor restrito aos $2J+1$ valores do número quântico m_J . Quando os momentos dipolares magnéticos são devidos ao spin eletrônico, com uma pequena contribuição do movimento orbital a absorção ressonante de radiação eletromagnética chama-se Ressonância Paramagnética Eletrônica (EPR).

Quanticamente a interação do momento magnético dipolar μ com um campo magnético B pode ser descrita pelo hamiltoniano

$$H = -\mu \cdot B \quad (3)$$

A solução deste hamiltoniano em termos do número quântico magnético é

$$E_{m_J} = g_J \beta_e m_J B \quad (4)$$

onde g_J é o fator de Landé de desdobramento e se define como:

$$g_J = 1 + \frac{S(S+1) + J(J+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} \quad (5)$$

sendo S , L e J os números quânticos de spin, momento angular orbital e momento angular total, respectivamente. No caso mais simples de um elétron livre $L=0$, $J=S$ e $g_J = g_e = 2,0023$.

O hamiltoniano da equação B.3, toma em conta somente a interação do momento magnético dipolar com o campo aplicado, ou *interação Zeeman*. Esse hamiltoniano simples é útil na descrição da interação do elétron livre mas não é muito útil quando o momento magnético dipolar está localizado em uma substância e queremos obter informações da configuração molecular, natureza e localização dos átomos vizinhos e as interações entre o momento magnético dipolar com o entorno que o rodeia. Devemos notar que no caso de um composto o campo real agindo sobre o momento dipolar magnético não é necessariamente o que se aplica exteriormente, mas a soma vetorial dele e das contribuições dos campos locais

devidos á tudo o rodeia o momento dipolar magnético μ , e que chamaremos rede. Nas equações B.3 e B.4 deveríamos então colocar o valor do campo magnético total ($\mathbf{B}_{\text{aplicado}} + \mathbf{B}_{\text{local}}$), mas como não é possível para nos conhecer o valor do campo local na pratica utilizamos o valor do campo aplicado externamente \mathbf{B} e reemplazamos o g_j por um valor efetivo, que em sistemas anisotropicos não é um escalar e sim um tensor, que reflete as propriedades de simetria dos campos locais. Nos casos em que os campos locais são anisotropicos é necessário indicar o valor do campo (ou equivalentemente de g) em função da orientação do cristal relativa ao campo aplicado, indicando as direções com sub-índices (g_x, g_y, g_z). Para interpretar estes sistemas o conceito de simetria é fundamental.

Considerando somente as operações de simetria (rotacionais) as diferentes situações que podemos encontrar podem ser resumidas a três categorias que descrevem a simetria local:

A simetria cubica, onde não existe anisotropia, e que consideram os casos de simetria cubica, octahedral e tetraedral e $g_x = g_y = g_z$.

A simetria uniaxial ou axial, onde existe um único eixo de rotação. Neste caso o tensor g pode ser representado com duas componentes iguais e diferentes á terceira (i.e. $g_x = g_y \neq g_z$), e finalmente

A simetria rómbica ou ortorómbica, que é o caso geral onde não existe isotropia. ($g_x \neq g_y \neq g_z$).

Alem da interação com o campo magnético aplicado e local os momentos magnéticos dipolares, resultantes do movimento e spin eletrônicos, podem interagir com os momentos dipolares dos núcleos. Esta interação chama-se *interação hiperfina* e o desdobramento resultante dela *desdobramento hiperfino*. Esta interação pode também ser isotropica (independente da orientação) ou isotropica [2].

Finalmente se há dois ou mais elétrons desemparelhados suficientemente perto como para interagir pode-se observar desdobramentos adicionais que são chamados *estrutura fina*. Como o momento magnético do elétron é muito maior que o do núcleo, as interações dipolares elétron-elétron são em geral muito mais fortes e produzem desdobramentos difíceis de interpretar, e por este motivo em geral estuda-se por ESR as espécies que contem só um elétron desemparelhado.

Hamiltoniano de Spin

As interações mencionadas na seção anterior podem ser representadas no hamiltoniano da molécula ou partícula como um somatório de termos, cada um deles representando uma interação diferente:

$$H = H_F + H_{Ze} + H_{LS} + H_{hf} + H_{zn} \quad (6)$$

O primeiro termo corresponde à partícula livre, o segundo e último representam a interação dos elétrons e do núcleo com o campo magnético. H_{hf} representa à interação entre os momentos dipolares magnéticos eletrônicos com o momento dipolar magnético do núcleo, caso tenha $I > 0$, e H_{LS} representa a interação entre o spin e o movimento orbital dos elétrons. Todos os termos que representam interações dos elétrons podem ser reunidos no *Hamiltoniano de spin* [2].

Os termos de interação Zeeman são descritos de forma semelhante à equação B.3. mas devido a que o momento dipolar nuclear é aproximadamente 2000 vezes menor que o momento dipolar eletrônico, na maioria dos casos é considerado como uma perturbação, e o desdobramento observado é considerado principalmente como produzido pela interação entre o momento dipolar eletrônico e o momento dipolar nuclear.

O termo de interação hiperfina entre os elétrons e o núcleo pode ser descrito da seguinte maneira:

$$H_{hf} = A_0 \mathbf{S} \cdot \mathbf{I} \quad (7)$$

onde A_0 é uma constante chamada constante de acoplamento hiperfino, e se dá em unidades de MHz, mas também pode ser expressada em unidades de campo magnético sendo então chamada de constante de desdobramento hiperfino $a_0 = A_0 / g_e \beta_e$ [1, 2].

O Hamiltoniano de spin para elementos de transição como Fe e Mn

Os íons de elementos de transição caracterizam-se por ter a camada d incompleta. Lembramos que na camada d há cinco sub-níveis que podem ser representados em coordenadas cartesianas pelas cinco funções seguintes:

$$d_{x^2} = \frac{1}{2} \sqrt{5} \frac{3z^2 - r^2}{r^2}; \quad d_{x^2-y^2} = \frac{\sqrt{3}}{2} \sqrt{5} \frac{x^2 - y^2}{r^2}; \quad \text{e três funções } d_{xy} = \sqrt{15} \frac{xy}{r^2}$$

Estas funções de distribuição angular determinam a simetria da distribuição eletrônica e multiplicadas pelas funções radiais correspondentes produzem distribuições eletrônicas espaciais, que determinam o comportamento do íon no campo cristalino, dependendo do número de elétrons d do íon [2].

Quando o íon está livre todos os orbitais d correspondem a mesma energia, ou seja são soluções degeneradas da equação de Schrödinger, mas se o íon está dentro de uma substância sob a interação dos átomos e moléculas vizinhos os níveis se desdobram numa ordem que depende da simetria do sítio.

A maioria de íons de transição se acomodam em simetria octaédrica, se o octaedro for regular e consideramos que os átomos e moléculas vizinhos podem ser reemplazados por cargas pontuais equivalentes localizadas nos vértices do octaedro o íon está em simetria cúbica. Nesta condição as distribuições eletrônicas do tipo d_{xy} sofrem uma repulsão menor que as d_z^2 e as $d_{x^2-y^2}$. A separação entre ambos os níveis de energia representa-se geralmente como 10Dq.

A deformação do octaedro ao longo do eixo z produz simetria tetragonal, de modo que z não é equivalente a x e y , levantando a degenerescência dos níveis d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} . A distribuição dos níveis depende de se a distorção é um alongamento ou um achatamento. Se o octaedro tetragonal é deformado na direção do eixo x , os cinco orbitais tem agora energia

diferente e a simetria é róbica. Outro tipo de distorção é ao longo do eixo trigonal, que deixa degenerados os níveis d_{xy} e $d_{x^2-y^2}$ e os níveis d_{xz} e d_{yz} .

Uma vez determinado o esquema de níveis apropriado para a simetria do sítio ocupado pelo íon de transição, os elétrons se colocam nos níveis de energia mais baixa, e as transições observadas serão as que cumpram com as regras de seleção. Quando o nível inferior não tem degenerescência orbital, tem degenerescência magnética. O teorema de Kramer enuncia este efeito da seguinte maneira: Num sistema com número ímpar de elétrons pelo menos existe um nível de degenerescência magnética dupla, que se quebra em presença de um campo magnético e se chama duplete de Kramer.

No caso dos íons de transição tratamos com mais de um elétron desemparelhado, Os efeitos dos campos elétricos e magnéticos atuando sobre as espécies paramagnéticas que estudaremos podem ser descritos pelo hamiltoniano de spin seguinte:

$$H = \beta B \cdot g \cdot S + I \cdot A \cdot S + S \cdot D \cdot S \quad (8)$$

onde o primeiro termo corresponde à interação Zeeman, o segundo à interação hiperfina e o terceiro ao campo cristalino [1,2,3]. O re-arranjo dos termos produz uma expressão como esta:

$$H = \beta g B \cdot S + D \left(S_z^2 - \frac{1}{3} S(S+1) \right) + E(S_x^2 - S_y^2) + I \cdot A \cdot S \quad (9)$$

onde os termos com D e E representam, respectivamente, os efeitos das componentes róbica e axial do campo cristalino [2,3].

O caso $E=0$, corresponde à simetria axial. Na medida que aumenta o valor de $\lambda=E/D$ aumenta também o carácter róbico da simetria. Castner [4] mostra que para valores grandes de λ , a transição entre os níveis 3 e 4 dos dubletos de Kramer centrais são isotrópicas e produz a ressonância em $g=4,27$ observada nos vidros e atribuída a íons de Fe e Mn.

Bibliografia

- [1] J.A.Weil, J.R. Bolton, J.E. Wertz, Electron Paramagnetic Resonance, John Wiley & Sons Inc., (1994).
- [2] W. Weltner, Magnetic Atoms and Molecules, Dover Publications Inc. (1983).
- [3] R. Meads, P.J. Malden, Electron spin resonance in natural kaolinites containing Fe^{3+} and other transition metal ions, Clay Minerals 10 (1975) 313-345.
- [4] T. Castner, G. Newell, W. Holton, C. Slichter, Note on paramagnetic resonance of iron in glass, The Journal of Chemical Physics 32 (1960) 668-673.

APÊNDICE C

RESULTADOS DAS ANÁLISES QUÍMICAS

Tabela C.1.- Resultados das análises químicas das amostras geológicas das ilhas mediterrâneas. Dados fornecidos pelo Prof. Gerard Poupeau do Institut Dolomieu da Universidade Joseph Fourier - Grenoble.

	Palma-rola	Pante-lleria BT5	Lipari 81/4	Rocche Rosse Lipari	Gabe-lotto Basso , Lipari	Forgia Vecchia Lipari	Monte Arci 4/81 ‰	Monte Arci 6/81	Monte Arci A3	Fossa della Pernice
Al ₂ O ₃	13,25	7,92	12,90	12,56	12,52	12,70	13,18	13,36	13,72	10,93
Fe ₂ O ₃	1,72	8,69	1,76	1,66	1,57	1,68	1,35	1,34	1,79	6,55
MnO	0,08	0,28	0,06	0,06	0,06	0,06	0,05	0,05	0,03	0,26
MgO	0,05	0,02	0,04	0,04	0,03	0,04	0,10	0,10	0,35	0,21
CaO	0,43	0,21	0,71	0,68	0,65	0,68	0,56	0,55	0,87	0,32
Na ₂ O	4,76	6,55	4,09	4,15	4,13	4,20	3,62	3,62	3,42	5,85
K ₂ O										
TiO ₂	0,07	0,21	0,06	0,06	0,05	0,05	0,08	0,07	0,30	0,51
P ₂ O ₅	0,01	0,02	0,01	0,01	0,01	0,01	0,09	0,09	0,16	0,04
Co	0,39	0,29	0,47	0,47	0,64	0,44	0,59	0,48	1,29	0,32
Rb	545	189	359	365	368	287	304	310	207	138
Sr	10,00	4,26	19,00	20,00	15,00	15,00	31,00	31,00	127,00	1,97
Y	60,00	196,97	47,00	47,00	26,00	35,00	38,00	38,00	25,50	133,19
Zr	311	2021	200	204	189	152	88,0	86,0	251	1593
Nb	66,00	392,89	37,00	37,00	36,00	27,00	50,00	49,00	27,40	296,75
Cs	56,00	2,45	20,00	20,00	19,00	15,00	4,69	4,76	2,35	1,18
Ba	12,00	21,67	18,00	17,00	7,73	14,00	126,00	125,00	958,00	57,21
La	86,68	225,29	55,74	66,25	59,38	66,03	22,21	22,96	63,06	161,36
Ce	171,37	434,21	109,42	128,92	119,82	128,40	53,14	55,19	131,43	312,24
Pr	17,95	49,27	11,72	13,82	12,98	13,51	6,68	6,91	15,31	34,40
Nd	56,76	175,86	38,51	45,48	44,13	44,63	24,68	25,43	56,31	118,83
Sm	9,97	34,40	41,07	8,84	9,01	8,50	6,95	6,93	10,55	23,02
Eu	0,10	4,11	0,15	0,18	0,18	0,17	0,36	0,35	1,22	3,68
Gd	7,99	31,81	6,12	7,24	7,52	6,92	6,41	6,37	7,38	20,37
Tb	1,40	5,27	0,98	1,15	1,23	1,14	1,10	1,11	0,97	3,52
Dy	8,59	31,19	5,72	6,89	7,33	6,79	6,41	6,47	4,81	21,44

Ho	1,86	6,43	1,24	1,46	1,55	1,44	1,24	1,25	0,86	4,45
Er	5,61	17,78	0,36	4,39	4,68	4,36	3,29	3,30	2,19	12,53
Tm	0,92	2,92	0,71	0,71	0,45	0,54	0,48	0,49	0,31	2,06
Yb	6,13	15,61	4,00	4,71	5,04	4,67	2,81	2,82	1,86	11,97
Lu	0,94	2,26	0,62	0,73	0,77	0,71	0,39	0,39	0,27	1,78
Hf	10,00	45,43	7,03	7,00	6,84	5,32	3,54	3,59	6,89	35,14
Ta	4,70	21,24	2,66	2,57	2,72	1,90	4,06	3,90	2,07	15,78
Pb	47,00	15,56	32,00	32,00	26,00	24,00	34,00	34,00	33,00	11,49
Th	73,00	35,50	54,00	53,00	31,00	40,00	16,70	17,10	25,50	26,76
U	20,00	11,00	17,00	16,00	16,00	12,00	5,88	5,95	3,52	8,13

Tabela C.2.- Comparação da composição química total das rochas e vidros de obsidiana de Bozköy Norte. Poidevin 1997 (no prelo)

	Domo				Tefras			
	N-Bo 1		N-Bo 2		N-Bo-P1		N-Bo-P2	
	rocha	vidro	rocha	vidro	rocha	vidro	rocha	vidro
SiO ₂	76,84	76,55	76,72	76,71	76,74	76,94	76,25	76,71
TiO ₂	0,08	0,13	0,08	0,08	0,1	0,07	0,09	0,15
Al ₂ O ₃	12,8	12,84	12,8	13,04	12,93	12,95	12,81	12,98
Fe ₂ O ₃	0,86	0,75	0,84	0,76	0,98	0,78	0,91	0,81
MgO	0,09	0,11	0,05	0,05	0,11	0,07	0,11	0,06
CaO	0,75	0,54	0,58	0,61	0,7	0,6	0,68	0,59
Na ₂ O	4,18	3,87	4,1	3,89	4	3,78	4,03	3,87
K ₂ O	4,46	5,03	4,31	4,78	4,2	4,76	4,25	4,7
MnO	0,07	0,08	0,06	0,09	0,07	0,06	0,06	0,1

Tabela C.3.- Resultados das análises químicas das amostras provenientes da Capadocia, prospecção de maio 1994. Fluorescência de R-X, após perda ao fogo Francaviglia V.

	Tuluca a1	Tuluca a2	Tuluca b	Tuluca c	Nenezi 1	Nenezi 2
SiO	74,95	75,26	76,21	75,88	75,36	75,15
Al ₂ O ₃	13,23	13,24	12,94	13	13,29	13,4
Fe ₂ O ₃	1,84	1,61	1,13	1,47	1,39	1,37
MnO	0,06	0,06	0,06	0,06	0,07	0,07
MgO	0,04	0,04	0,02	0,03	0,04	0,05
CaO	0,74	0,68	0,58	0,57	0,76	0,79
Na ₂ O	4,56	4,82	4,65	4,7	4,78	4,83
K ₂ O	4,45	4,18	4,31	4,19	4,18	4,18
TiO ₂	0,1	0,1	0,08	0,08	0,13	0,13
P ₂ O ₅	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01

Tabela C.4.- Resultados das análises químicas das amostras provenientes da Anatólia sudeste. L.Bellot-Gurlet.

	Orta Duz	Çatak Ca 1	Ala Tepe 1
SiO	-	-	-
Al ₂ O ₃	10,43	14,06	14,53
Fe ₂ O ₃	4,74	2,13	1,96
MnO	0,09	0,06	0,04
MgO	0,20	0,36	0,17
CaO	0,07	0,62	0,80
Na ₂ O	5,29	4,34	4,99
K ₂ O	4,08	5,15	4,53
TiO ₂	-	-	0,19
P ₂ O ₅	-	-	0,028

Apêndice D

Resultados das análises estatísticas

Resultados da análise discriminante das amostras (fontes e arqueológicas) de obsidiana das ilhas mediterrâneas de proveniência conhecida

Atribuição das amostras de acordo com o resultado da análise de conglomerados

----- DISCRIMINANT ANALYSIS -----

On groups defined by CLUSTER

- 43 (Unweighted) cases were processed.
- 3 of these were excluded from the analysis.
- 0 had missing or out-of-range group codes.
- 3 had at least one missing discriminating variable.
- 40 (Unweighted) cases will be used in the analysis.

Number of cases by group

CLUSTER	Number of cases Unweighted	Weighted	Label
1	14	14,0	
2	11	11,0	
3	8	8,0	
4	7	7,0	
Total	40	40,0	

Analysis number 1

Stepwise variable selection

Selection rule: maximize minimum Mahalanobis distance (D squared) between groups

Maximum number of steps..... 16
 Minimum tolerance level..... ,00100
 Minimum F to enter..... 3,84000
 Maximum F to remove..... 2,71000

Canonical Discriminant Functions

Maximum number of functions..... 3

Minimum cumulative percent of variance... 100,00
Maximum significance of Wilks' Lambda... 1,0000
 Prior probabilities

Group Prior Label

1 ,35000
 2 ,27500
 3 ,20000
 4 ,17500

Total 1,00000

----- Variables in the Analysis after Step 6 -----

Variable Tolerance F to Remove D Squared Between Groups

IS3	,5873924	16,6843	13,8704654	1	3
ISB	,6368653	21,8383	9,8243397	1	3
QS3	,8318588	15,2414	13,2555776	1	2
QSB	,7950027	5,8265	26,1244631	1	3
RAZAO	,7034340	6,9150	22,8941728	1	2
VAR00001	,5657907	5,4917	16,9920190	1	3

----- Variables not in the Analysis after Step 6 -----

Minimum

Variable Tolerance Tolerance F to Enter D Squared Between Groups

ISA	,2170692	,2170692	3,7853470	27,6250894	1	3
QSA	,2996598	,2907886	,2890852	26,5035901	1	3

F level or tolerance or VIN insufficient for further computation.

Summary Table

Action Vars Wilks' Minimum
Step Entered Removed in Lambda Sig. D Squared Sig. Between Groups

1	ISB	1	,23538	,0000	1,24919	,0087	1	2
2	IS3	2	,04750	,0000	8,72691	,0000	1	3
3	RAZAO	3	,01799	,0000	11,49608	,0000	1	3
4	QS3	4	,00633	,0000	13,83530	,0000	1	3
5	VAR00001	5	,00380	,0000	26,12446	,0000	1	3

6 QSB 6 ,00243 ,0000 26,47650 ,0000 1 3

Classification function coefficients
(Fisher's linear discriminant functions)

CLUSTER =	1	2	3	4
IS3	-201,0849510	-135,8670652	-274,3236948	-30,2509579
ISB	941,9909823	895,4706756	1088,3379490	640,4043972
QS3	-33,1219378	20,8265026	-57,4760163	-,8061833
QSB	62,7884205	53,0717691	68,6184095	99,2185045
RAZAO	-186,6962685	-119,4242641	-223,3546359	-35,3744097
VAR00001	69,3017174	76,2528746	123,6231678	-,8208214
(Constant)	-465,1867205	-468,0806665	-600,1260354	354,9319993

Canonical Discriminant Functions

<u>Pct of Cum Canonical After Wilks'</u>									
<u>Fcn</u>	<u>Eigenvalue</u>	<u>Variance</u>	<u>Pct</u>	<u>Corr</u>	<u>Fcn</u>	<u>Lambda</u>	<u>Chi-square</u>	<u>df</u>	<u>Sig</u>
			: 0,002429		204,694	18 ,0000			
1*	26,3157	79,44	79,44	,9815	: 1,066342	92,240	10 ,0000		
2*	5,4876	16,57	96,00	,9197	: 2,430397	28,664	4 ,0000		
3*	1,3234	4,00	100,00	,7547	:				

* Marks the 3 canonical discriminant functions remaining in the analysis.

Standardized canonical discriminant function coefficients

	<u>Func 1</u>	<u>Func 2</u>	<u>Func 3</u>
IS3	1,02227	,22229	-,06929
ISB	-,99368	,22042	,35925
QS3	,36971	,83053	-,04718
QSB	,22714	-,58300	,45191
RAZAO	,69483	,18094	,36795
VAR00001	-,55901	,28692	,65270

Structure matrix:

Pooled within-groups correlations between discriminating variables
and canonical discriminant functions
(Variables ordered by size of correlation within function)

	Func 1	Func 2	Func 3
RAZAO	,37294*	-,18120	,36456
IS3	,37142*	,32922	,36074
QS3	-,00791	,78007*	,02943
QSB	,09626	-,30399	,75907*
ISA	-,01246	,00944	,74780*
Mag1	-,07020	,24013	,57266*
QSA	-,26285	,01538	,55031*
ISB	-,30492	,29765	,48834*

* denotes largest absolute correlation between each variable and any discriminant function.

Canonical discriminant functions evaluated at group means (group centroids)

Group	Func 1	Func 2	Func 3
1	-1,95793	-,86107	-1,35662
2	1,23180	3,52819	,24850
3	-6,17602	-1,40011	1,54057
4	9,03848	-2,22202	,56209

Case Number	Mis Val	Actual Sel	Group	Highest Probability P(D/G)	2nd Highest Probability P(G/D)	Discrim Group P(G/D)	Scores
1	1	1	,7522	,9998	3 ,0002	-3,0273	
							-,9582
							-1,1327
2	1	1	,3054	1,0000	2 ,0000	-1,8343	
							-,6451
							-3,2431
3	1	1	,0024	1,0000	3 ,0000	-,0619	
							-4,0620
							-2,1176
4	1	1	,8804	1,0000	2 ,0000	-2,0436	
							-,0478
							-1,3286
5	1	1	,3888	1,0000	2 ,0000	-,2901	

				-5161	
				-1,6996	
6	1	1,1557	,9993	3,0007	-2,1290
				-2,3472	
				,3733	
7	1	1,8570	1,0000	2,0000	-2,0867
				-,0332	
				-1,0984	
8	1	1,8686	1,0000	3,0000	-2,8011
				-,8836	
				-1,2674	
9	1	1,7075	,9999	3,0001	-2,4986
				-1,5385	
				-,5565	
10	2	2,0215	,9999	1,0001	,1171
				3,8511	
				-2,6373	
11	1	1,5894	,9991	3,0009	-2,8464
				-,8218	
				-,2946	
12	1	1,3831	1,0000	2,0000	-2,5253
				,7860	
				-1,5020	
13	2	2,4500	,9999	1,0001	,3700
				3,1596	
				-1,0797	
14	2	2,1283	1,0000	1,0000	3,1672
				4,1742	
				-,9829	
15	1	1,9749	1,0000	3,0000	-2,2483
				-,9241	
				-1,7142	
16	1	1,8646	1,0000	2,0000	-2,0239
				-,3882	
				-2,0696	
17	2	2,2702	1,0000	1,0000	2,5844
				2,0973	
				,4565	
18	1	1,5058	,9996	2,0004	-,9945
				,3249	
				-1,3418	
19	2	2,2576	1,0000	1,0000	2,3978
				3,0030	
				1,7978	
20	2	2,1758	1,0000	1,0000	-,3335
				3,3072	
				1,8126	
21	2	2,1772	1,0000	1,0000	2,7111

				5,1435	
				,6085	
22	2	2,0821	,9586	1,0414	-,4639
				1,6661	
				,8452	
23	2	2,6663	1,0000	1,0000	1,2679
				4,4556	
				1,0900	
24	2	2,7924	1,0000	1,0000	,3294
				3,7234	
				,6774	
25	2	2,9120	1,0000	1,0000	1,4022
				4,2291	
				,1454	
26	3	3,8921	1,0000	1,0000	-5,9060
				-1,0950	
				2,2135	
27	3	3,7490	,9998	1,0002	-5,3012
				-,7380	
				1,4270	
28	3	3,9628	1,0000	1,0000	-6,4436
				-,9745	
				1,3613	
29	3	3,9952	1,0000	1,0000	-6,0567
				-1,1766	
				1,4645	
30	3	3,2454	1,0000	1,0000	-6,0747
				-3,3146	
				,8495	
31	3	3,6454	,9996	1,0004	-5,4901
				-2,1422	
				,7402	
32	3	3,6018	1,0000	1,0000	-7,0657
				-,4520	
				1,9531	
33	3	3,7036	1,0000	1,0000	-7,0701
				-1,3079	
				2,3155	
37	4	4,9496	1,0000	4,10000	8,8123
				-1,7389	
				,2990	
38	4	4,8875	1,0000	4,10000	8,3063
				-2,2125	
				,2417	
39	4	4,5843	1,0000	4,10000	7,9158
				-2,6720	
				-,1308	
40	4	4,9258	1,0000	4,10000	8,7567

					-2,5674	
					,0429	
41	4	4	,9625	1,0000	4 1,0000	9,2511
					-2,3128	
					,0793	
42	4	4	,9696	1,0000	4 1,0000	9,5128
					-2,3360	
					,6594	
43	4	4	,0498	1,0000	4 1,0000	10,7142
					-1,7146	
					2,7432	

Classification results -

Actual Group	Cases	No. of Predicted Group Membership			
		1	2	3	4
Group 1	14	14	0	0	0
	100,0%	,0%	,0%	,0%	,0%
Group 2	11	0	11	0	0
	,0%	100,0%	,0%	,0%	,0%
Group 3	8	0	0	8	0
	,0%	,0%	100,0%	,0%	,0%
Group 4	7	0	0	0	7
	,0%	,0%	,0%	100,0%	,0%

Percent of "grouped" cases correctly classified: 100,00%

Resultados da análise discriminante das amostras (fontes e arqueológicas) de obsidiana das ilhas mediterrâneas de proveniência conhecida

----- DISCRIMINANT ANALYSIS -----

On groups defined by BIGAZZI

43 (Unweighted) cases were processed.
 3 of these were excluded from the analysis.
 0 had missing or out-of-range group codes.
 3 had at least one missing discriminating variable.
 40 (Unweighted) cases will be used in the analysis.

Number of cases by group

BIGAZZI	Number of cases	
	Unweighted	Weighted Label
1	18	18,0
2	7	7,0
3	8	8,0
4	7	7,0
Total	40	40,0

----- DISCRIMINANT ANALYSIS -----

On groups defined by BIGAZZI

Analysis number 1

Stepwise variable selection

Selection rule: maximize minimum Mahalanobis distance (D squared)
 between groups

Maximum number of steps..... 16
 Minimum tolerance level..... ,00100
 Minimum F to enter..... 3,84000
 Maximum F to remove..... 2,71000

Canonical Discriminant Functions

Maximum number of functions..... 3
 Minimum cumulative percent of variance... 100,00
 Maximum significance of Wilks' Lambda... 1,0000

Prior probabilities

Group	Prior	Label
1	,45000	
2	,17500	
3	,20000	
4	,17500	
Total	1,00000	

----- Variables in the Analysis after Step 5 -----

Variable	Tolerance	F to Remove	D Squared	Between Groups	
IS3	,5949259	29,0920	4,4295830	2	3
ISA	,3391052	7,0013	21,5649570	1	2
ISB	,6565894	18,9907	15,7584779	1	3
QSB	,3815377	34,3572	21,9624990	1	2
Magn	,6092453	13,1016	12,1738546	1	3

----- Variables not in the Analysis after Step 5 -----

Minimum						
Variable	Tolerance	Tolerance	F to Enter	D Squared	Between Groups	
QS3	,7705478	,3221874	1,2260329	23,3299349	1	2
QSA	,3052218	,2833164	,4414744	22,3126121	1	2
RAZAO	,8035384	,3390816	2,3499314	22,0309492	1	2

F level or tolerance or VIN insufficient for further computation.

Summary Table

Action	Vars	Wilks'	Minimum				
Step Entered	Removed	in	Lambda	Sig.	D Squared	Sig.	Between Groups
1	QSB	1	,35642	,0000	,88005	,0422	1 2
2	IS3	2	,09012	,0000	5,50686	,0000	1 3
3	VAR1	3	,02112	,0000	15,25259	,0000	2 3
4	ISB	4	,00627	,0000	21,56496	,0000	1 2

RAZAO	-,00663	,06257*	-,02717
IS3	-,31505	,37653	,62562*
QS3	,05527	,04563	,34133*
QSA	,31751	,19636	-,34048*

* denotes largest absolute correlation between each variable and any discriminant function.

Canonical discriminant functions evaluated at group means (group centroids)

Group	Func 1	Func 2	Func 3
1	,67185	-1,95231	,14506
2	1,30408	2,05809	2,49890
3	4,40959	1,72444	-1,87112
4	-8,07124	,99135	-,73349

Case Number	Mis Val	Actual Sel Group	Highest Probability Group	P(D/G)	2nd Highest Probability Group	P(G/D)	Discrim Scores
1		1	1	,7757	1,0000	3 ,0000	1,5285
						-1,7747	
						-,4383	
2		1	1	,0691	1,0000	2 ,0000	1,1684
						-4,2441	
						1,4063	
3		1	1	,0093	1,0000	4 ,0000	-2,4168
						-1,9523	
						-1,2558	
4		1	1	,7983	1,0000	2 ,0000	1,5761
						-2,3329	
						,3677	
5		1	1	,1847	,9998	2 ,0002	-1,1901
						-1,3880	
						1,1669	
6		1	1	,2856	,9995	3 ,0005	1,3279
						-1,0746	
						-1,4625	
7		1	1	,9191	1,0000	2 ,0000	1,0506
						-1,5689	
						-,3119	
8		1	1	,9061	1,0000	2 ,0000	1,4069
						-1,9206	
						,2712	
9		1	1	,8985	,9999	2 ,0001	1,2537
						-1,4586	
						,2375	
10		1	1	,1510	1,0000	2 ,0000	1,4298

				-3,5877	
				1,5775	
11	1	1 ,3856 ,9994	3 ,0006	1,6066	
				-1,0626	
				-1,0271	
12	1	1 ,6697 1,0000	3 ,0000	1,8354	
				-2,1688	
				-,2474	
13	1	1 ,7178 ,9996	2 ,0004	,5045	
				-1,5237	
				1,2110	
14	1	1 ,2216 ,9998	2 ,0002	-,4232	
				-1,9707	
				1,9334	
15	1	1 ,9066 1,0000	2 ,0000	,5129	
				-1,8880	
				-,5801	
16	1	1 ,8875 1,0000	2 ,0000	,9970	
				-2,6783	
				,2231	
17	1	1 ,1846 ,9995	2 ,0005	-,8565	
				-,4176	
				-,2293	
18	1	1 ,9800 1,0000	2 ,0000	,7815	
				-2,1295	
				-,2311	
19	2	2 ,0175 1,0000	1 ,0000	,3680	
				4,3955	
				4,4471	
20	2	2 ,4360 ,9999	3 ,0001	2,5846	
				3,0256	
				2,1131	
21	2	2 ,4162 ,9996	1 ,0004	-,2212	
				2,1787	
				1,7894	
22	2	2 ,1205 ,6603	1 ,3244	1,6198	
				,9058	
				,4023	
23	2	2 ,9344 ,9999	1 ,0001	1,5364	
				1,5321	
				2,8106	
24	2	2 ,5865 ,9878	1 ,0122	1,8038	
				,8683	
				1,9817	
25	2	2 ,4884 1,0000	1 ,0000	1,4372	
				1,5007	
				3,9480	
26	3	3 ,4077 1,0000	2 ,0000	4,5231	

				3,0871	
				-,8573	
27	3	3 ,5126 ,9997	2 ,0003	4,4251	
			1,3701		
			-,3967		
28	3	3 ,9017 1,0000	2 ,0000	4,9921	
			1,4119		
			-1,4969		
29	3	3 ,8578 1,0000	2 ,0000	4,3934	
			2,5518		
			-1,5878		
30	3	3 ,1354 ,9893	1 ,0107	3,2704	
			-,2617		
			-2,4292		
31	3	3 ,1196 ,9896	1 ,0104	2,9862	
			-,0758		
			-2,6295		
32	3	3 ,4011 1,0000	2 ,0000	5,4794	
			2,9270		
			-2,4617		
33	3	3 ,3483 1,0000	2 ,0000	5,2071	
			2,7851		
			-3,1099		
37	4	4 ,9940 1,0000	4 1,0000	-7,8458	
			,8167		
			-,7190		
38	4	4 ,9973 1,0000	4 1,0000	-7,8762	
			,9439		
			-,8205		
39	4	4 ,9959 1,0000	4 1,0000	-7,9945	
			,7636		
			-,6635		
40	4	4 ,8717 1,0000	4 1,0000	-8,6154	
			1,0395		
			-1,3724		
41	4	4 ,6984 1,0000	4 1,0000	-8,9760	
			1,1937		
			-1,4890		
42	4	4 ,9175 1,0000	4 1,0000	-8,2481	
			,9157		
			-,0483		
43	4	4 ,6029 1,0000	1 ,0000	-6,9428	
			1,2663		
			-,0217		

Classification results -

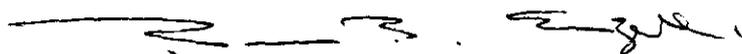
Actual Group	No. of Cases	Predicted Group Membership			
		1	2	3	4
Group 1	18	18	0	0	0
	100,0%	,0%	,0%	,0%	
Group 2	7	0	7	0	0
	,0%	100,0%	,0%	,0%	
Group 3	8	0	0	8	0
	,0%	,0%	100,0%	,0%	
Group 4	7	0	0	0	7
	,0%	,0%	,0%	100,0%	

Percent of "grouped" cases correctly classified: 100,00%

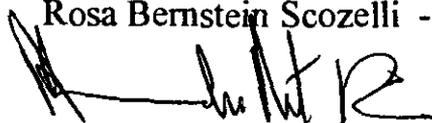
**“CARACTERIZAÇÃO POR ESPECTROSCOPIA
MÖSSBAUER E RESSONÂNCIA DE SPIN ELETRÔNICO
DE UM VIDRO NATURAL: A OBSIDIANA. APLICAÇÃO
AO ESTUDO DE PROVENIÊNCIA DE OBJETOS
ARQUEOLÓGICOS”**

Susana Margarita Petrick Casagrande

Tese de Doutorado apresentada no Cen-
tro Brasileiro de Pesquisas Físicas, do
Conselho Nacional de Desenvolvimento
Científico e Tecnológico, fazendo parte
da Banca Examinadora os seguintes
profesores:



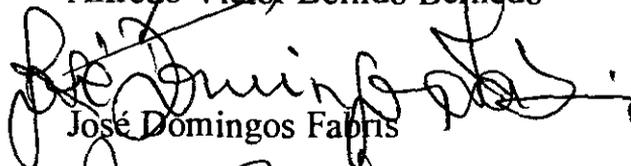
Rosa Bernstein Scozelli - Presidente



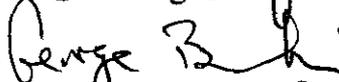
Alexandre Malta Rossi - Presidente



Alfredo Victor Bellido Bernedo



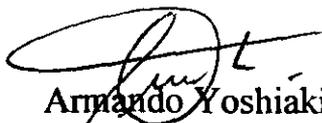
José Domingos Fabris



George Bemski



Henrique Saitovitch



Armando Yoshiaki Takeuchi - Suplente