



Caracterização de óxidos de ferro presentes em fragmentos cerâmicos de Terra Preta de Índio¹

Jorge Almeida de Menezes², Wamber Broni de Souza³ e Genilson Pereira Santana⁴

Resumo

Sítios arqueológicos de Terra Preta (TPA) ocorrem em vários locais da região amazônica. As TPA são ricas em fragmentos de artefatos de cerâmica, que são muito importantes para os estudos arqueológicos. Apesar da composição mineral dos artefatos de cerâmica ser bem descrita na literatura a estrutura cristalina do óxido de ferro não é completamente conhecida. Amostras de fragmentos de cerâmica de cinco sítios arqueológicos na região da Amazônia Central foram coletadas. A porção magnética dos fragmentos cerâmicos foi obtida utilizando um pequeno ímã de mão. A porção magnética foi submetida à análise por espectroscopia Mössbauer, difração de raios X (XRD), espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier. (FTIR) e Ramam Os resultados mostram que a porção magnética é composto por magnetita, maghemita, hematita, óxidos de ferro e quartzo, bem como uma mistura formada por óxidos de titânio. Maghemita e magnetita apresentam diferentes estados de cristalização.

Palavras chave: Espectroscopia Mössbauer, artefatos cerâmicos, óxidos de ferro.

Abstract

Archaeological black earth (ABE) sites occur in several places of the Amazon region. ABE are rich in fragments of ceramic artifacts that are very important for the archaeological purpose. In spite of the mineral composition of the ceramic artifacts be well-reported in literature the crystal structure of the iron oxides is completely not known. Ceramic fragment samples from archaeological five sites in the Central Amazon region were collected. The magnetic portion of the ceramic fragments was obtained using a small hand magnet. The magnetic portion was submitted to analysis by Mössbauer spectroscopy, X-ray diffraction (XRD), infrared spectroscopy (FTIR) and Ramam Fourier transform. The results show that the magnetic portion is composed by magnetite, maghemite, hematite, iron oxides and quartz, as well as a mixture formed by titanium oxides. Maghemite and magnetite presented different crystallization states..

Key-words: Spectroscopy Mössbauer, Ceramic Fragment, Iron Oxides

¹Parte da Dissertação de mestrado do primeiro autor junto a Universidade Federal do Amazonas-UFAM.

²Professor Assistente da Universidade Federal do Amazonas, Campus Vale do Rio Madeira, Instituto de Educação Agricultura e Ambiente de Humaitá-IEAA. Rua 29 de Agosto, Centro. Humaitá. Manaus – Amazonas. 69800-000. jorgejr@ufam.edu.br

³Professor Adjunto da Universidade Federal do Amazonas, Instituto de Ciências Sociais, Educação e Zootecnia, Parintins – ICSEZ. Estrada Parintins-Macurany, 1805, Jacaréacanga. Parintins – AM.69153010. wambersa@ufam.edu.br

⁴Professor Associado do Departamento de Química ICE da Universidade Federal do Amazonas – Depto Química ICE, Av. Gal. Rodrigo Octávio, 3.000, Coroado II, Manaus, Amazonas. gsantana@ufam.edu.br

Introdução

Dentre os diversos desafios a desvendar na região Amazônica se encontra o entendimento do processo de ocupação realizado por antigas civilizações (NEVES, 2000). Um dos principais registros dessa ocupação são os solos que originaram a Terra Preta Arqueológica (TPA) ou Terras Pretas de Índio (BARSE, 1997, MACHADO, 2008). O Antrosol formado é caracterizado por apresentar nos horizontes superficiais, restos de fragmentos cerâmicos arqueológicos (e.g. SMITH, 1980; GLASER et al., 2000; COSTA et al., 2004a, b; GLASER e BIRK, 2012; SILVA et al., 2012).

A composição químico-mineralógica dos fragmentos cerâmicos arqueológicos de TPA é variada, apresentando normalmente argilominerais (caulinita e feldspatos), óxidos de ferro (hematita, maghemita, goethita), anatasio, amorfos de fosfato de alumínio, entre outros (LIMA et al., 2002). A presença de maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), um óxido de ferro magnético, é atribuída ao processo de cozimento da cerâmica, formada a partir do aquecimento de goethita ($\alpha\text{-FeOOH}$) ou hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) na presença de matéria orgânica (SERGIO et al., 2006; SCHWERTMANN e FECHTER, 1984; MAEDA, 1978).

Sob o ponto de vista de estrutura química a interpretação da mineralogia dos fragmentos cerâmicos arqueológicos da Amazônia Central ainda é incipiente. Nesse sentido, as espectroscopias moleculares vibracionais e complementares, FTIR, Raman (principalmente a micro-Raman) e espectroscopia Mössbauer são importantes para o entendimento das diversas características da estrutura dos minerais, como quartzo, feldspato, carbonatos e óxidos de ferro. O uso das espectroscopias moleculares foi capaz de revelar detalhes importantes ao entendimento de culturas antigas, bem como da história da arte (ZOPPI et al., 2002).

A espectroscopia Raman e FTIR têm contribuído com informações da natureza química de substâncias inorgânicas e orgânicas. Elas são utilizadas para identificar a composição mineralógica, auxiliar no entendimento da temperatura de aquecimento de artefatos cerâmicos arqueológicos, entre

outros (SEVIM et al., 2008). Os seus resultados possibilitam estudar a estrutura de óxidos de ferro, por exemplo, magnetita ou mesmo confirmar a presença de carbono pirogênico (GREGORY e ROBIN, 2004).

A espectroscopia Mössbauer com radiação γ do ^{57}Fe , pois o ferro está presente nas estruturas cristalinas de muitos objetos e artefatos antigos (WAGNER e WAGNER, 2004). Essa capacidade permite à espectroscopia Mössbauer avaliar as condições de aquecimento, tipo de pigmentos usados, entre outros aspectos importantes da arqueologia. Com isso, a habilidade e nível tecnológicos dos povos antigos podem ser estudados (WAGNER e KYEK, 2004).

Apesar da capacidade da espectroscopia e DRX, detalhes sobre a cristalinidade dos óxidos de ferro de fragmentos cerâmicos arqueológicos da Amazônia Central ainda não foram registrados na literatura. Sendo assim, neste artigo os óxidos de ferro magnéticos de fragmentos cerâmicos de cinco sítios arqueológicos coletados na Amazônia Central foram estudados pelas técnicas de DRX, FTIR, Raman e espectroscopia Mössbauer.

Materiais e Métodos

Fragmentos cerâmicos arqueológicos dos sítios de Iranduba, Costa da Conceição e comunidade Água Limpa (Itacoatiara), Parintins e Oriximiná (Pará) foram coletados na profundidade 00-20 cm. A Figura 1 mostra exemplares de fragmentos encontrados nos sítios de TPA. Os fragmentos cerâmicos de aproximadamente 10 cm foram triturados e o pó obtido submetido à separação magnética com auxílio de imã.



Figura 1 – Amostras de fragmentos cerâmicos coletados nos sítios de TPA..

Difração de raios X

Os DRX da fração total e extratos magnéticos foram obtidos em um difratômetro Shimadzu modelo DRX-6000 usando radiação $\text{CuK}\alpha$ e um monocromador de grafite. As amostras em pó foram prensadas em um porta amostras de alumínio, e as medidas feitas a partir de 6 a 70° a passos de $0,02^\circ$ com constante de tempo de $0,6$ s.

Espectroscopia Raman

Os espectros Raman da fração total e extratos magnéticos foram obtidos em um espectrômetro Jobin Yvon modelo iHR550 com três grades de difração (300 , 600 , 1800) linhas/mm com blazing em 800 nm com um microscópio óptico com objetivas de $10x$, $50x$ e $100x$ e um laser de He-Ne de 30mW .

FTIR

Os espectros FT-IR dos extratos magnéticos foram realizados em um espectrômetro de infravermelho com transformada de Fourier, marca Perkin Elmer modelo 2000 na faixa de 4000 a 400 cm^{-1} , utilizando pastilhas de KBr (previamente seca em mufla a 300°C por 1 hora) e de amostra + KBr numa razão $1:300\text{Å}$.

Espectroscopia Mössbauer

Os espectros Mössbauer dos extratos magnéticos foram obtidos a temperatura ambiente em um espectrômetro contendo uma unidade de aceleração constante e sinal de referência triangular. A velocidade de calibração foi obtida a partir das medidas Mössbauer de uma folha padrão de $\alpha\text{-Fe}$ a temperatura ambiente. Sendo os deslocamentos isoméricos ajustados conforme o valor padrão do $\alpha\text{-Fe}$. Os espectros foram ajustados com Lorentzianas para dupletos e sextetos com modelo independente de distribuição de campo cujos compos hiperfinos se referem a valores de probabilidade máxima.

Resultados e Discussão

Os DRX da fração total se caracterizam pela abundância de reflexões relativas à caulinita (Figura 2). Esse resultado já era esperado, pois esse argilomineral é comumente presente em fragmentos cerâmicos, além de ser um produto do intemperismo

abundante na região Amazônica (COSTA et al., 2004a, b, SERGIO et al., 2006). No DRX das amostras de Parintins é possível perceber também reflexões referentes a caulinita mal cristalizada. A presença de quartzo também foi detectada em todas as amostras de fragmentos cerâmicos estudados. Para Costa et al. (2004b) a presença de quartzo nos fragmentos cerâmicos está relacionada à adição de temperos, como argilas, cauxi e cariapé.

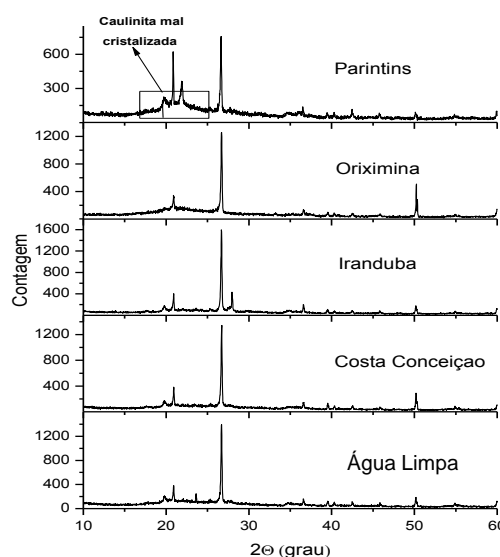


Figura 2 - DRX da fração total dos artefatos cerâmicos arqueológicos.

Por outro lado, os DRX dos extratos magnéticos mostram que são compostos basicamente por hematita, óxidos de ferro magnéticos (magnetita/maghemita) e quartzo (Figura 3). Particularmente, nos fragmentos cerâmicos magnéticos de Iranduba foi detectada uma mistura isomórfica formada por óxidos de titânio. A presença de óxidos de titânio sugere que a origem dos óxidos de ferro magnéticos presente nos artefatos cerâmicos seja mineralógica. Essa afirmação está fundamentada na série de solução sólida formada entre magnetita e óxidos de titânio, sendo geralmente encontrada em rochas metamórficas (CORNU et al., 1999). Estudos químicos e mineralógicos de titânio em regiões amazônicas mostram que sua distribuição está relacionada aos ambientes que passam por processos de intemperismos intensos, porém, geralmente, observa-se a seqüência de minerais: ilmilita, pseudorutilo, rutilo e anatásio. Esses minerais formam pequenos grãos associados a

grãos de quartzo e material caulinitico (SOPHIE et al., 1999).

A grande dificuldade na determinação de fases decorre do fato de que óxidos de titânio são minoritários nas amostras e, conseqüentemente, suas reflexões no DRX são praticamente superpostas por outras relativas à caulinita, entre outros silicatos associados. Apesar da incerteza de qual mineral de titânio está presente nos fragmentos cerâmicos, esse resultado contradiz a sugestão de que a formação dos óxidos de ferro magnéticos ocorra somente pelo aquecimento da lepidocrocita, goethita e/ou hematita na presença de matéria orgânica (SERGIO et al., 2006).

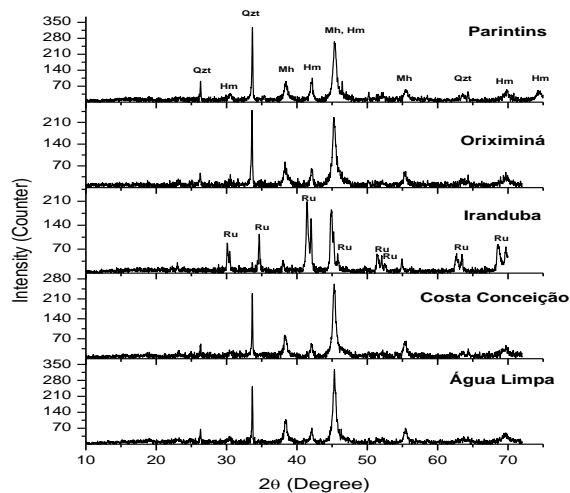


Figura 3 - Difrátogramas da fração magnética das amostras de cerâmicas

Os espectros Raman dos extratos magnéticos são típicos de modos vibracionais T_{2g} que pode ser atribuídos à mistura de magnetita e hematita (Figura 4). Existem quatro outras bandas nos intervalos 459-461, 353, 197-198 e 123 cm^{-1} que correspondem basicamente a comprimentos de onda de quartzo. No caso das amostras de Parintins e Iranduba são identificadas bandas em 607, 402-410 e 660-671 cm^{-1} que podem ser atribuídas aos modos vibracionais de magnetita.

A análise FTIR da parte magnética dos artefatos cerâmicos, por sua vez, indica, em todas as amostras, a presença de bandas em torno de 475-578 cm^{-1} características de magnetita e hematita (Figura 5). As bandas detectadas em torno de 1164, 1082 cm^{-1} correspondem ao quartzo.

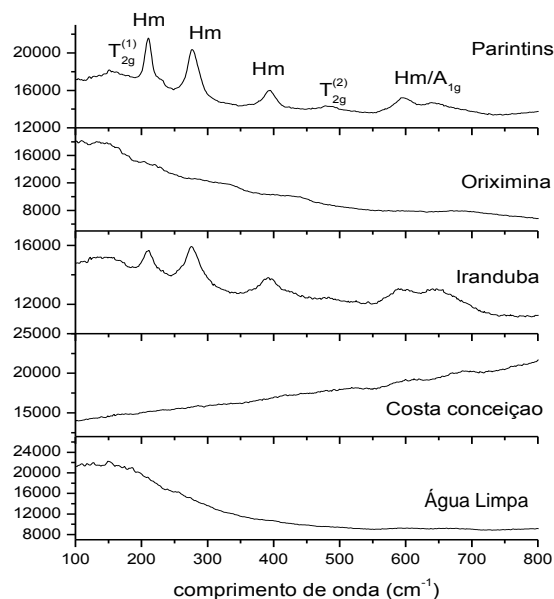


Figura 4 - Espectros Raman dos extratos magnéticos obtidos dos fragmentos de cerâmica arqueológicos.

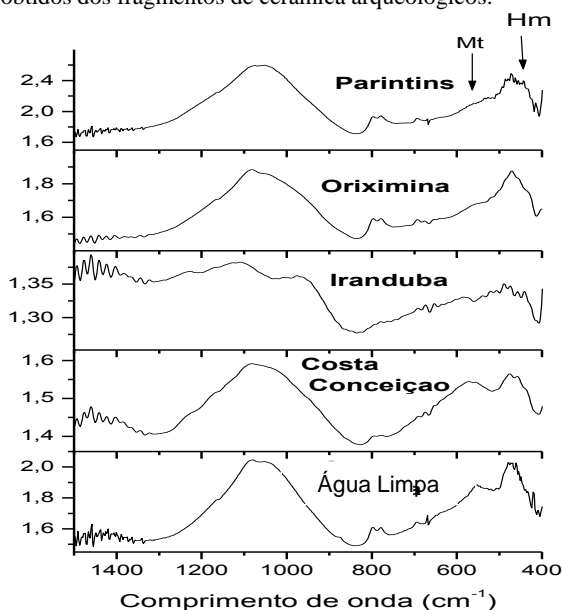


Figura 5- Espectros de Infravermelho da parte magnética dos artefatos cerâmicos.

Os espectros Mössbauer dos extratos magnéticos a 298 K foram ajustados usando a distribuição de campo hiperfino para dois sextetos e quadrupolo de um dubleto. Os espectros com os ajustes são mostrados na Figura 6. O dubleto é relativo à presença de hematita ou maghemita em estado superparamagnético e/ou a presença de Fe^{3+} em estrutura de silicatos (MURAD e JOHNSTON, 1987). Os parâmetros Mössbauer relativos ao sexteto externos, obtidos para Água Limpa,

Costa Conceição, Iranduba, Oriximina e Parintins são apresentados na Tabela 1.

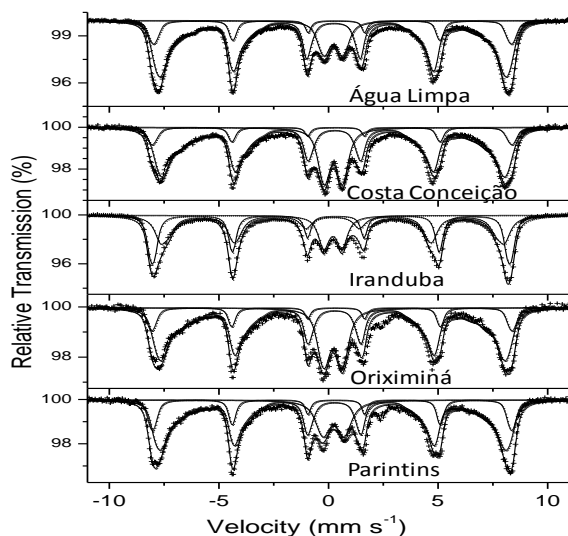


Figura 6 - Espectros Mössbauer a temperatura ambiente.

Tabela 1 – Parâmetros Mössbauer obtidos dos ajustes dos espectros

Local de coleta	A	Hmax (T)	σ (mm/s)	Δ, ϵ (mm/s)	τ (mm/s)
Água Limpa	Mh	491,3	0,263	-0,037	0,400*
	Hm	506,9	0,270	-0,177	0,300*
	Fe ²⁺		0,216	1,000	0,520
Costa Conceição	Mh	486,7	0,242	-0,054	0,300*
	Hm	509,5	0,259	-0,164	0,300*
	Fe ²⁺		0,216	0,800	0,500
Iranduba	Mt	457,0	0,602	-0,037	0,400*
	Hm	514,2	0,259	-0,164	0,300*
	Fe ²⁺		0,317	1,000	0,520
Oriximina	Mh	485,5	0,211	-0,037	0,400*
	Hm	508,7	0,259	-0,164	0,300*
	Fe ²⁺		0,317	1,000	0,520
Parintins	Mh	491,0	0,211	-0,037	0,400*
	Hm	508,0	0,259	-0,164	0,300*
	Fe ²⁺		0,317	1,000	0,520

*variável fixada durante o ajuste

Os parâmetros Mössbauer caracterizam a presença de hematita (sexteto externo) e maghemita (sexteto interno). Particularmente para os extratos magnéticos de Iranduba os parâmetros indicam que a presença de magnetita. Em todos os espectros os parâmetros relativos à dupletos são característicos de Fe³⁺ paramagnético.

As curvas de distribuição de probabilidade de campo magnético das amostras de cerâmicas são caracterizadas por diferentes perfis (Figura 7). A distribuição de

campo hiperfino apresenta máximo entre 490 e 512 T, máximos de probabilidade típicos de maghemita e hematita. Dependendo do fragmento cerâmico arqueológico podem ser observados vários máximos de probabilidade. Essa característica pode ser explicada pelo processo de fabricação da cerâmica arqueológica, que é baseado na queima de uma mistura de material sem controle de temperatura. Consequentemente, são formados óxidos com diferentes graus de cristalinidade.

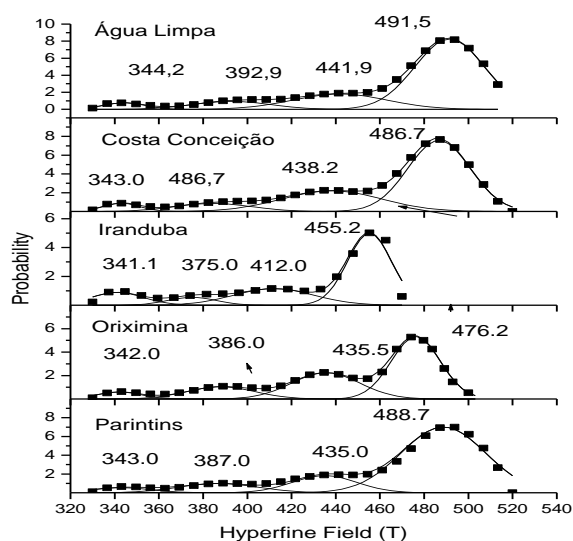


Figura 7 – Máximos de probabilidades da distribuição de campo hiperfinos do sexteto externo.

A confirmação de óxidos de ferro magnético indica que o processo de fabricação de cerâmicas pelos povos antigos ocorreu sob condições redutoras. Como a espectroscopia Mössbauer mostrou a presença de Fe²⁺ tem o indicativo de que as cerâmicas foram produzidas à temperatura de aproximadamente 800 °C (WAGNER e WAGNER, 2004).

Conclusões

Os resultados dos fragmentos cerâmicos arqueológicos brutos mostraram apenas quartzo e caulinita (cristalizada e mal cristalizada) e a fração magnética hematita, magnetita/maghemita, quartzo e óxidos de titânio presença de magnetita. A presença de magnetita misaturada com titânio indica que não somente o aquecimento em condições redutoras é o responsável pela presença de óxido magnéticos nos fragmentos cerâmicos da



Amazônia Central. Particularmente no caso dos óxidos de ferro, as técnicas físicas sugerem uma mistura composta de magnetita-maghemita-hematita em diferentes estados de cristalização.

Agradecimentos

Os autores do trabalho agradecem ao Prof. Dr. Geraldo Magela pela realização das medidas Mössbauer da Universidade Federal de Ouro Preto e ao Prof. Dr. Eduardo Adriano Cotta pela realização das medidas Raman.

Divulgação

Este artigo é inédito e não está sendo considerado para qualquer outra publicação. Os autores e revisores não relataram qualquer conflito de interesse durante a sua avaliação. Logo, a revista *Scientia Amazonia* detém os direitos autorais, tem a aprovação e a permissão dos autores para divulgação, desta revisão, por meio eletrônico.

Referências

ALBERS, P. F., MELCHIADES, F. G. MACHADO, R., BALDO, J. B., BOSCHI, A. O. Um método simples de caracterização de argilominerais por difração de raios X. **Cerâmica**. 2002, 48, 305. Doi: [10.1590/S0366-69132002000100008](https://doi.org/10.1590/S0366-69132002000100008)

BARSE, W. P. Dating a paleoindian site in the Amazon in comparison with Clovis culture. **Science**, 1997, v. 275, p. 1948-1950.

CORNU, SOPHIE.; LUCAS, YVES.; LEBON, ERIC.; AMBROSI, J.P.; LUIZÃO, FLÁVIO.; ROUILLER, JAMES.; BONNAY, MARIANNE.; COLIN NEAL. Evidence of Titanium mobility in soils profiles, Manaus, central Amazonia, **Geoderma**, 1999, v. 91, n. 3-4, p. 281-295. Doi: [10.1016/S0016-7061\(99\)00007-5](https://doi.org/10.1016/S0016-7061(99)00007-5)

COSTA M. L., KERN, D. C, PINTO, A. H. E., SOUZA, J. R. T. The ceramic artifacts in archaeological black earth (terra preta) from lower Amazon region, Brasil: chemistry and geochemical evolution. **Acta Amazonica**. 2004a, 34, p. 165-178. Doi: [10.1590/S0044-59672004000300004](https://doi.org/10.1590/S0044-59672004000300004)

COSTA. M. L., KERN, D. C, PINTO, A. H. E., SOUZA, J. R. T. The ceramic artifacts in archaeological black earth (terra preta) from lower Amazon region, Brasil: Mineralogy. **Acta**

Amazonica. v. 34, n. 2, p.165-178, 2004b, Doi: [10.1590/S0044-59672004000200004](https://doi.org/10.1590/S0044-59672004000200004)

GLASER, B., BALASHOV, E., HAUMAIER, L., GUGGENBERGER, G., ZECH, W. Black carbon in density fraction of antropogenic soils of the Brazilian Amazon region. **Organic Geochemistry**, 2000, v. 31, p. 669-678. Doi: [10.1016/S0146-6380\(00\)00044-9](https://doi.org/10.1016/S0146-6380(00)00044-9)

GLASER, B., BIRK, J. J. State of the scientific knowledge on properties and genesis of Anthropogenic Dark Earths in Central Amazonia. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, 2012, v. 82, p. 39-51. Doi: [10.1016/j.gca.2010.11.029](https://doi.org/10.1016/j.gca.2010.11.029)

GREGORY. D. S, J.H. C. ROBIN. Raman microscopy in archaeological science. *Journal of Archaeological Science*. 2004, 31, 1137-1160. Doi: [10.1016/j.jas.2004.02.008](https://doi.org/10.1016/j.jas.2004.02.008)

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

MACHADO. N. T. G, SCHNEIDER. P, SCHNEIDER. F. Análise parcial sobre a cerâmica arqueológica do Vale do Taquari, Rio Grande do Sul. *Cerâmica*. 2008, 54, 103-109. Doi: [10.1590/S0366-69132008000100015](https://doi.org/10.1590/S0366-69132008000100015)

MAEDA, Y. High coercive 7-Fe₂O₃ fine particles. The electronics and tele-communications laboratories. NNT. E.C.L. Technology Publishing. 1978, 179:1-7.

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

NEVES, E. G. O velho e o novo na arqueologia Amazônica. **Revista USP**, 2000, n. 44, p.86-111.

RIBEIRO, B. G.,RIBEIRO, DARCY. Handbook of South American Indians. Volume 3. EDITORA:VOZES. 2º Edição. 1986. Rio de Janeiro.

SERGIO. C. S, SANTANA, G. P., DA COSTA, G. M., HORBE, A. M. C. Identification and characterization of maghemite in ceramic artifacts and archaeological black earth of amazon region. *Soil Science*. 2006, 1, 171. Doi: [10.1097/01.ss.0000187359.92976.3f](https://doi.org/10.1097/01.ss.0000187359.92976.3f)



Schwertmann, U., and H. Fechter. 1984. The influence of aluminum on iron oxides. XI. Aluminumsubstituted maghemite in soils and its formation. **Soil Science Society of America - Journal**, 1984, v. 48, p. 1462-1463.

SILVA, A. K. T., GUIMARÃES, J. T. F., LEMOS, V. P., COSTA, M. L., KERN, D. C. Mineralogia e geoquímica de perfis de solo com Terra Preta Arqueologica de Bom Jesus do Tocantins, sudeste da Amazônia. **Acta Amazônica**, 2012, v. 42, n. 4, 477-490 Doi: [10.1590/S0044-59672012000400005](https://doi.org/10.1590/S0044-59672012000400005)

SMITH, N.J. Anthrosols and human carrying capacity in Amazon. **Annals of the Association of American Geographers**, 1980, v. 70, p. 553-566. Doi: [10.1111/j.1467-8306.1980.tb01332.x](https://doi.org/10.1111/j.1467-8306.1980.tb01332.x)

ZOPPI, A, SIGNORINI, G. F, LUCARELLI, F, BACHECHI, L. Characterisation of painting materials from Eritrea rock art sites with non-destructive spectroscopic techniques, *Journal of Cultural Heritage*. 2002, 3, 299–308. Doi: [10.1016/S1296-2074\(02\)01234-7](https://doi.org/10.1016/S1296-2074(02)01234-7)

WAGNER, F. E., WAGNER, U. Mössbauer spectra of clays and ceramics. **Hyperfine Interactions**, 2004, v. 154, p. 35-82.

WAGNER, F. E., KYEK, A. Mössbauer spectroscopy in Archaeology: Introduction and experimental considerations. **Hyperfine Interactions**, 2004, v. 154, p. 5-33