

TÉCNICAS ALTERNATIVAS PARA ESTUDOS DE PROVENIÊNCIA DE OBSIDIANAS ARQUEOLÓGICAS EQUATORIANAS

M. Duttine (*, **); R.B. Scorzelli (*); G. Poupeau (**); G. Cernicchiaro (*); A. Bustamente (†);

O. Dorighel (**); A.V. Bellido (††); R.M. Lattini (††);

(*) Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas, Rio de Janeiro, Brasil; (†) Universidad Nacional Mayor de San Marco, Lima, Perú; (**) Centre de Recherche en Physique Appliquée à l'Archéologie, Pessac, França; (††) Instituto de Química, Dep. de Físico-Química, UFF, Rio de Janeiro, Brasil.

Introdução

Há mais de 50 anos, a identificação e a pesquisa de proveniência de matérias primas utilizadas por nossos ancestrais estão no centro das preocupações de arqueólogos. Numerosos estudos foram realizados dentro desse contexto, sobretudo na Europa Ocidental, sobre diferentes materiais entre os quais as obsidianas (vidros vulcânicos utilizados para a confecção de armas, facas, pontas de seta, ferramentas e objetos culturais). Este tipo de estudo permite compreender melhor a gestão dos recursos minerais por parte de nossos ancestrais e dá informações sobre seus deslocamentos, a mais ou menos longas distâncias, ou sobre a existência de redes de troca.

O progresso constante dos métodos de investigação mineralógica e/ou de análise físico-química permite abordar o problema em laboratório, através da caracterização de matérias primas, de forma cada vez mais refinada. Esta abordagem não apenas necessita do estudo de um certo número de amostras arqueológicas (limitada quando os métodos empregados são destrutivos e ainda mais quando são custosos em tempo e recursos financeiros), mas igualmente de prospecções de terreno em busca dos recursos disponíveis e potencialmente utilizados por nossos ancestrais. A comparação das amostras recuperadas nos vulcões, que nomearemos "geológicas", e peças arqueológicas, segundo critérios suficientemente precisos para serem discriminantes, permitem propor hipóteses de proveniência aos arqueólogos ou pelo menos inferir ou confirmar algumas de suas hipóteses.

Se a eficácia dos estudos de proveniência baseados em datação por traços de fissão do Urânio ou em análises elementares não precisa mais ser comprovada, resta destacar que certos métodos utilizados são custosos em tempo e recursos. Além disso, este tipo de estudo necessita da análise de um grande número de amostras e deve apelar para técnicas relativamente econômicas no uso do material, idealmente não destrutivas. Essa constatação conduziu várias equipes de pesquisa, entre as quais o grupo do CRPAA (Pessac, França) e do CBPF, a se voltar para métodos alternativos (não destrutivos ou que necessitassem de um mínimo de amostra) que pudessem fornecer critérios de discriminação eficazes para os estudos de proveniência de obsidianas.

A presença do Fe em proporções variáveis e sobretudo em diferentes estados e situações confere às obsidianas propriedades estruturais e magnéticas, características de uma fonte, daí a utilização da espectroscopia Mössbauer, do magnetismo, ou da ressonância de spin eletrônico. Estes métodos já

demonstraram suas potencialidades na pesquisa de proveniência de obsidianas na Europa Ocidental^{1, 2, 3}.

O objetivo principal desse trabalho é aplicar a metodologia desenvolvida para as obsidianas mediterrâneas, ao estudo de proveniência de obsidianas da América andina pré-hispânica.

Materiais e Métodos

Os edifícios vulcânicos do norte do Equador são concentrados no *graben* interandino, entre a Cordilheira Ocidental e a Cordilheira Real (Fig. 1). Vários centros eruptivos desta região produziram obsidiana (um vidro vulcânico de composição riolítica), entre ~2 Ma e ~0,02 Ma, sob a forma de fluxo massivo, de blocos ou lentes (em camadas de outras rochas eruptivas) ou também de produtos piroclásticos.

As amostras foram coletadas em quatro fontes primárias e uma secundária, todas localizadas nas vizinhanças de Quito (Equador) (Fig. 1, Tabela 1). De acordo com resultados de datação por traços de fissão (FT), estas fontes podem ter sido utilizadas por populações pré-hispânicas.

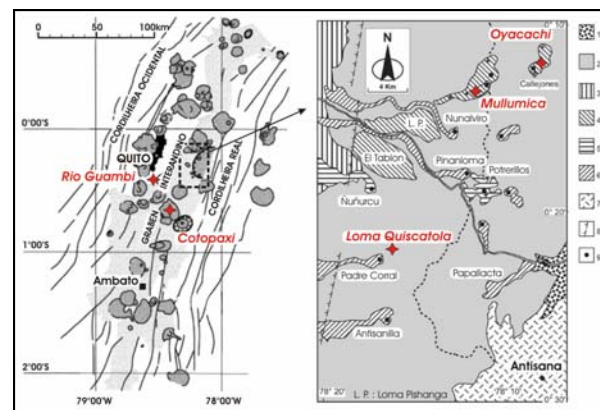


Fig. 1 Localização das fontes de obsidianas estudadas (estrelas vermelhas) e mapa geológico da *Sierra de Guanami* (figuras modificadas de Hall *et al.* 1999 e Bigazzi *et al.* 2005).

(1) soco metamórfico da Cordilheira Real, (2) material vulcânico não diferenciado, (3) depósitos vulcano-clásticos do *graben* interandino, (4) obsidiana, (5) centros vulcânicos silícicos não-vitrofrícos, (6) fluxo de lava andesítica, (7) produtos vulcânicos do stratovulcão Antisana, (8) falhas normais do *graben* interandino, (9) crateras e bocas eruptivas.

Todas as amostras foram analisadas sob a forma de pó por ressonância de spin eletrônico, espectroscopia Mössbauer do ^{57}Fe e magnetometria SQUID.

Tabela 1 Amostras e fontes geológicas de obsidianas Equatorianas.

Fonte	Ocorrência	Datação FT ⁴	Ref.	Amostras
Mullumica Cam. inf.	fluxo massivo	0.17 – 0.20 Ma	CM	5
Mullumica Cam. sup.	fluxo massivo	0.18 – 0.20 Ma	CSM	2
Oyacachi	lentes e blocos em depósitos de ignimbrite	0.18 – 0.20 Ma	OYA	4
Quiscatola – Yanaurcu	blocos em breccia vulcânica	1.38 – 1.64 Ma	QSC	2
Cotopaxi	depósitos de fluxos piro- clásticos	0.02 – 0.54 Ma	CTX	5
Río Guambi	Depósitos secundários	-	GMB	2

A ressonância de spin eletrônico (RSE) ou ressonância paramagnética eletrônica (RPE) é o processo de absorção ressonante de microondas por átomos, íons ou moléculas paramagnéticas, com ao menos um elétron desemparelhado, e na presença de um campo magnético estático. Este método espectroscópico permite detectar íons paramagnéticos entre os quais Fe^{3+} . Na obsidiana, estes íons podem ser isolados na matriz do vidro, agregados ou incluídos em microcristais (por exemplo hematita, magnetita ou pseudobrookita). A cada uma dessas situações corresponde um sinal particular. Para este estudo, os espectros de RPE foram obtidos em banda X, frequência 9,75 GHz à temperatura ambiente.

A espectroscopia Mössbauer (EM) envolve emissão e absorção ressonante de raios gama pelos núcleos de diversos elementos da tabela periódica. EM é uma poderosa técnica para o estudo estrutural, químico e magnético da matéria condensada. Em particular, a EM do ^{57}Fe fornece informações qualitativas e/ou quantitativas sobre os estados de oxidação do ferro (Fe^{3+} , Fe^{2+} , Fe^0), a geometria dos sítios de Fe e a presença de compostos magnéticos (hematita, magnetita). Os espectros Mössbauer foram obtidos à temperatura ambiente, utilizando-se um espectrômetro Mössbauer com uma fonte de $^{57}\text{Co}/\text{Rh}$ (50 mCi de atividade) em geometria de transmissão.

A magnetometria SQUID informa sobre as propriedades magnéticas da matéria através da curva de magnetização inicial e do ciclo de histerese. Os parâmetros disponíveis a partir dessas curvas são a susceptibilidade (χ), o campo coercitivo (H_C), a magnetização remanente (M_R) e a magnetização de saturação (M_S). O valor dessas grandezas físicas variam com a quantidade e a natureza dos micro- ou nano-cristais magnéticos (óxidos de ferro: hematita, magnetita, ...) que estão incluídos nas obsidianas e que conferem-lhes suas propriedades magnéticas. Os ciclos

de histerese (M vs. H) foram obtidos com um magnetômetro SQUID à temperatura ambiente e com um campo aplicado máximo de 1,2 T.

Resultados

Todos os espectros de RPE são constituídos principalmente de um sinal largo e intenso devido aos óxidos de ferro ou óxidos de ferro e titânio e um sinal mais estreito em $g=4,3$ associado a íons de Fe^{3+} isolados (Fig. 2).

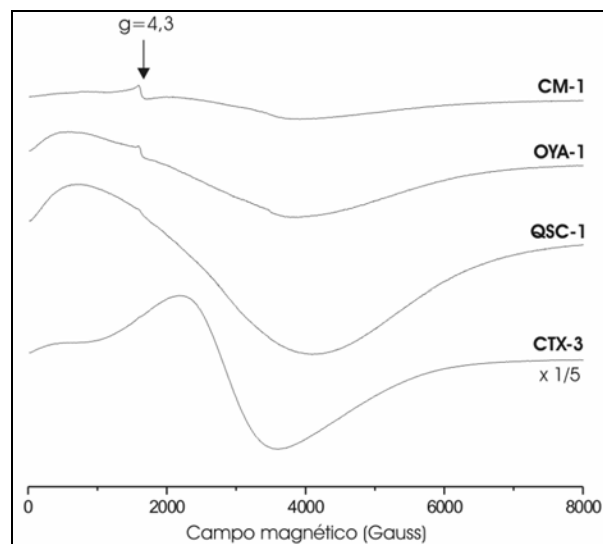


Fig. 2 Espectros de RPE de obsidianas equatorianas.

A intensidade (I_{pp}) e a largura de linha (ΔB) desses sinais foram estimadas a partir dos espectros de todas as amostras, exceto uma obsidiana da camada superior de Mullumica, que apresenta um espectro particular. O diagrama binário, I_{pp} vs. ΔB , da figura 3 permite diferenciar as obsidianas de Cotopaxi, Quiscatola, Oyacachi e dividir as obsidianas de Mullumica em dois grupos independentes.

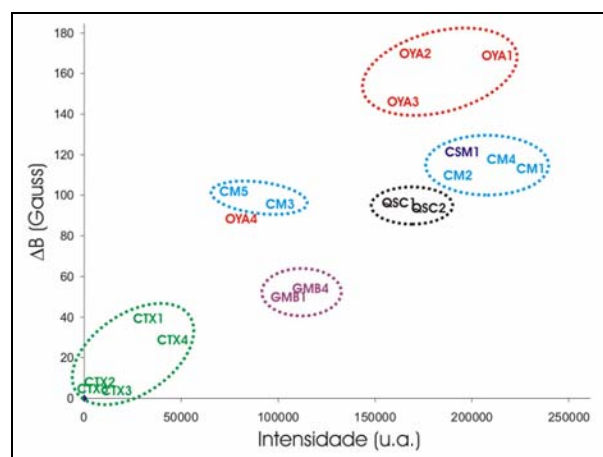


Fig. 3 Diagrama binário, intensidade (I_{pp}) vs. largura de linha (ΔB), para o sinal em $g=4,3$, obtido a partir dos espectros das obsidianas equatorianas, exceto a amostra CSM-2 de Mullumica, que apresenta um espectro particular.

Os espectros Mössbauer do ^{57}Fe são constituídos de dubletes assimétricos associados a Fe^{3+} e Fe^{2+} em dois sítios de geometria diferente. Algumas amostras exibem uma componente magnética atribuída a óxidos de ferro (hematita e/ou magnetita). Na figura 4, são apresentados quatro exemplos de espectro Mössbauer de obsidianas equatorianas.

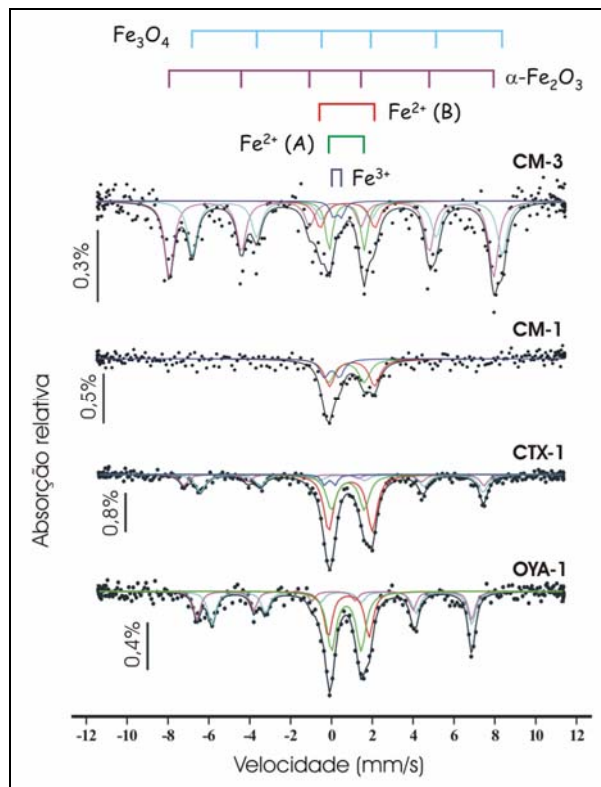


Fig. 4 Exemplos de espectros Mössbauer de obsidianas equatorianas.

O tratamento estatístico (método de análise de conglomerados) dos parâmetros hiperfinos é apresentado sob a forma de um dendrograma (Fig. 5).

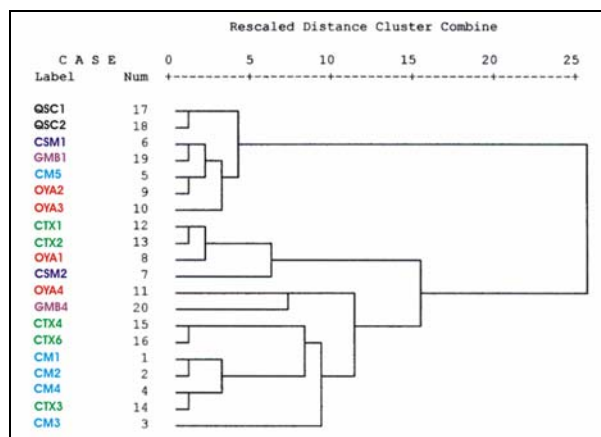


Fig. 5 Dendrograma obtido por tratamento estatístico (método de análise de conglomerados) dos resultados da análise dos espectros Mössbauer das obsidianas equatorianas.

Somente as obsidianas de Quiscatola e um grupo de amostras de Mullumica (CM1, CM2 e CM4) podem ser diferenciadas. Experimentos à baixa temperatura (em andamento) deverão fornecer mais informações discriminantes para distinguir as obsidianas provindo das outras fontes.

Da análise dos ciclos M vs. H (exemplos na figura 6), foram escolhidos como parâmetros discriminantes, a magnetização de saturação (M_s), a magnetização remanente (M_R) e o campo coercitivo (H_C).

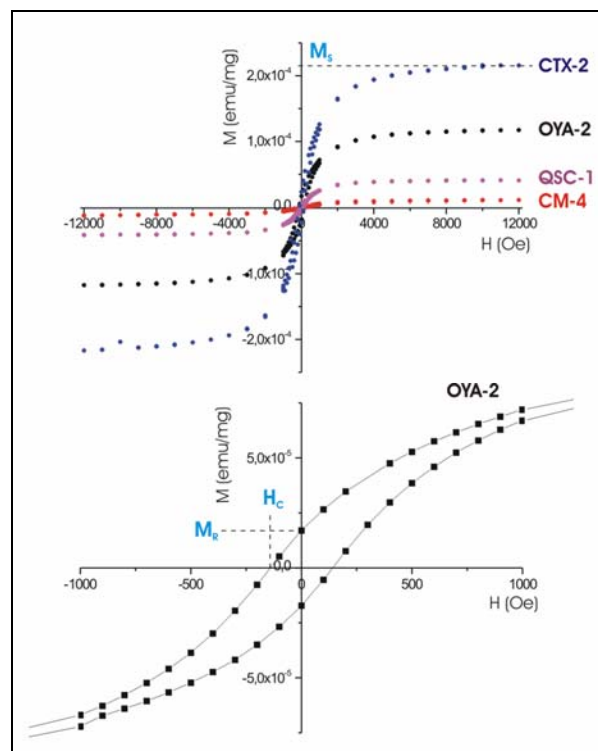


Fig. 6 Ciclos de histerese obtidos para obsidianas equatorianas e detalhe do ciclo da amostra OYA-2.

O diagrama da figura 7, H_C vs. M_s , permite, igualmente, separar as obsidianas de Quiscatola, Oyacachi e os dois grupos de Mullumica já definidos a partir dos resultados da RPE.

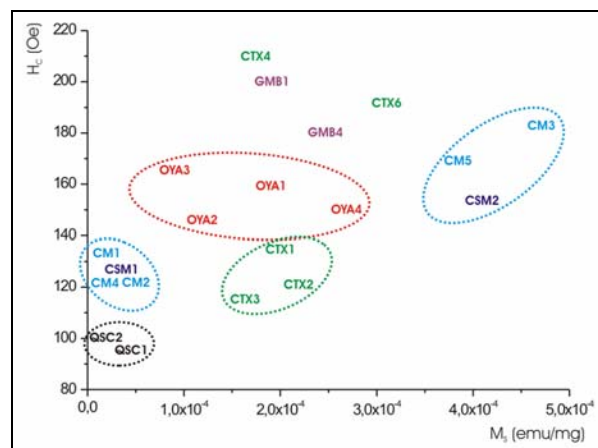


Fig. 7 Diagrama H_C (campo coercitivo) vs. M_s (magnetização de saturação) realizado a partir dos

ciclos de histerese das obsidianas equatorianas estudadas.

Enfim, as obsidianas da fonte secundária (Rio Guambi) parecem originárias de uma fonte primária desconhecida ou, pelo menos, não analisada neste estudo.

Conclusões

Estamos atualmente definindo os parâmetros mais discriminantes para cada técnica e melhorando as discriminações entre fontes, para poder realizar a análise estatística de todos os resultados obtidos com as várias técnicas utilizadas.

Estes resultados mostram que a metodologia utilizando a RPE, a espectroscopia Mössbauer e a magnetometria SQUID, é uma boa alternativa aos métodos de análise química, que são custosos em tempo e recursos, e pode ser aplicada à pesquisa de proveniência de obsidianas arqueológicas no Equador.

Com essa perspectiva, estamos prosseguindo na análise de amostras arqueológicas (restos de talhe) do sítio *La Cadena-Quevedo* (Equador).

Referências

- (1) Scorzelli, R.B.; et al; Comptes Rendus de l'Académie des Sciences, Série II, **2001**, Vol 332, pg. 769.
- (2) Stewart, S.J.; et al; Journal of Non-Crystalline Solids, **2003**, Vol 323, pg. 188.
- (3) Duttine, M.; et al; Journal of Non-Crystalline Solids, **2003**, Vol 323, pg. 193.
- (4) Bigazzi, G.; et al; Radiation Measurements, **2005**, Vol 39, pg. 585.
- (5) Hall, Minard L.; et al.; Journal of Volcanology and Geothermal Research, 1999, Vol 91, pg. 1.

E-Mails dos Autores

mduttine@cbpf.br

scorza@cbpf.br