

## ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER E DATAÇÃO POR TRAÇOS DE FISSÃO EM ESTUDOS DE PROVENIÊNCIA DE ARQUEOMATERIAIS: ARTEFATOS DE OBSIDIANA

G. Poupeau\*  
Rosa B. Scorzelli\*\*

POUPEAU, G.; SCORZELLI, R.B. Espectroscopia Mössbauer e datação por traços de fissão em estudos de proveniência de arqueomateriais: artefatos de obsidiana. *Rev. do Museu de Arqueologia e Etnologia*, São Paulo, Suplemento 2: 191-215, 1997.

**RESUMO:** A obsidiana foi uma das matérias primas mais utilizadas na indústria lítica pré-histórica; é encontrada em numerosos sítios arqueológicos de regiões vulcânicas, e também, em lugares às vezes distantes de sua origem. A busca de fontes naturais de onde provêm as obsidianas, encontradas em sítios arqueológicos, permite uma melhor compreensão dos sistemas de troca e/ou proveniência destes objetos. Por suas características físico-químicas e de afloramento, a obsidiana é uma das rochas preferidas para este tipo de estudo. Neste artigo, descrevemos brevemente dois métodos físicos atualmente utilizados em estudos de proveniência de obsidianas arqueológicas, a espectroscopia Mössbauer e a datação por traços de fissão, onde são dados alguns exemplos de aplicação e comentadas as perspectivas oferecidas por esses métodos.

**UNITERMOS:** Datação por traços de fissão — Espectroscopia Mössbauer — Obsidianas — Estudos de proveniência.

### Introdução

Uma grande quantidade de objetos de materiais diversos como conchas fósseis, pedras, cerâmicas, metais e suas ligas, encontrados hoje em sítios arqueológicos, nem sempre pertenceram à região ou civilização que aí se desenvolveu.

O homem primitivo, buscando formas de comércio entre grupos culturais diferentes, trocava objetos ou buscava materiais naturais em regiões muitas vezes distantes de seu lugar de origem.

Para a Arqueologia, a compreensão de onde estes objetos ou materiais se originaram e a sua da-

tação são fundamentais para estabelecer o caráter cultural e a evolução de civilizações antigas. A partir da década de sessenta, a utilização de novas técnicas de análise, valendo-se de pequenos fragmentos de matéria, possibilitou o desenvolvimento de estudos de proveniência na arqueometria.

A obsidiana, conhecida como vidro vulcânico, foi um dos materiais mais utilizados na confecção de artefatos diversos (pontas de flecha, objetos cerimoniais, etc.), por povos primitivos que viveram próximo ou em território de solo vulcânico, em diversos continentes.

Cann e Renfrew (1964) foram os primeiros a realizar estudos de proveniência de obsidianas. Rapidamente este e outros estudos permitiram concluir que a obsidiana, era o material que melhor se adequava à caracterização geoquímica (Cann, 1983; Gratuze, 1997) e à datação por traços de fissão (Suzuki, 1973).

(\*) Groupe de Géophysique Nucléaire, UPRES-A n°5025, CNRS, Université Joseph Fourier, Institut Dolomieu, Grenoble, France.

(\*\*) Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas, Rio de Janeiro.

A espectroscopia Mössbauer aplicada ao estudo de obsidianas, foi também utilizada nas décadas de setenta e oitenta, mas com relativo sucesso. Trabalhos mais recentes (Sorzelli *et al.*, 1997) mostram que informações obtidas através desta técnica podem ser de grande utilidade em estudos de proveniência, (compare por exemplo Longworth e Warren, 1979 com Petrick *et al.*, 1997).

O objetivo deste artigo é dar uma breve introdução à datação por traços de fissão e à espectroscopia Mössbauer, discutindo suas contribuições ao estudo de proveniência de obsidianas, com particular ênfase no conhecimento de culturas primitivas da América do Sul.

### Datação por traços de fissão

Há mais de 30 anos sabe-se que a passagem de íons pesados em dielétricos induz a formação de zonas lineares de danos de radiação relativamente estáveis, conhecidos como *traços nucleares*. Nos minerais formadores de rochas e vidros terrestres, a única fonte significativa de traços nucleares é a fissão espontânea do  $^{238}\text{U}$ . A acumulação de traços de fissão espontâneos nestes materiais depende apenas de seu conteúdo em urânio e sua história térmica, podendo ser usado para determinação das suas *idades por traços de fissão*.

A datação por traços de fissão em Arqueologia baseia-se na determinação de idades de camadas de cinzas vulcânicas (e. g. Aronson *et al.*, 1976 ; Hurford e Watkins, 1987), obsidianas (ver p. ex. Bigazzi *et al.*, 1997) ou mais excepcionalmente de camadas de solos queimados (Guo Shilun *et al.*, 1990). Enquanto a datação de cinzas vulcânicas e de solos queimados contribui para a datação de sítios paleolíticos, a datação de obsidianas é um meio de caracterizá-la em estudos de proveniência.

Uma descrição recente do método de datação por traços de fissão, proposto por Price e Walker em 1963, foi recentemente publicado por Wagner e Van den Haute (1992). Revisões de suas aplicações em obsidianas e em arqueologia foram apresentados por Wagner (1978) e Poupeau *et al.* (1995, 1997).

### Princípios da datação por traços de fissão

A fissão de um átomo de urânio consiste na partição de seu núcleo em dois núclídeos filhos, ou fragmentos de fissão, de massas ligeiramente diferentes. Esta é acompanhada por perda de al-

guns elétrons, expulsão de alguns nêutros livres e liberação de uma energia de cerca de 200 MeV.

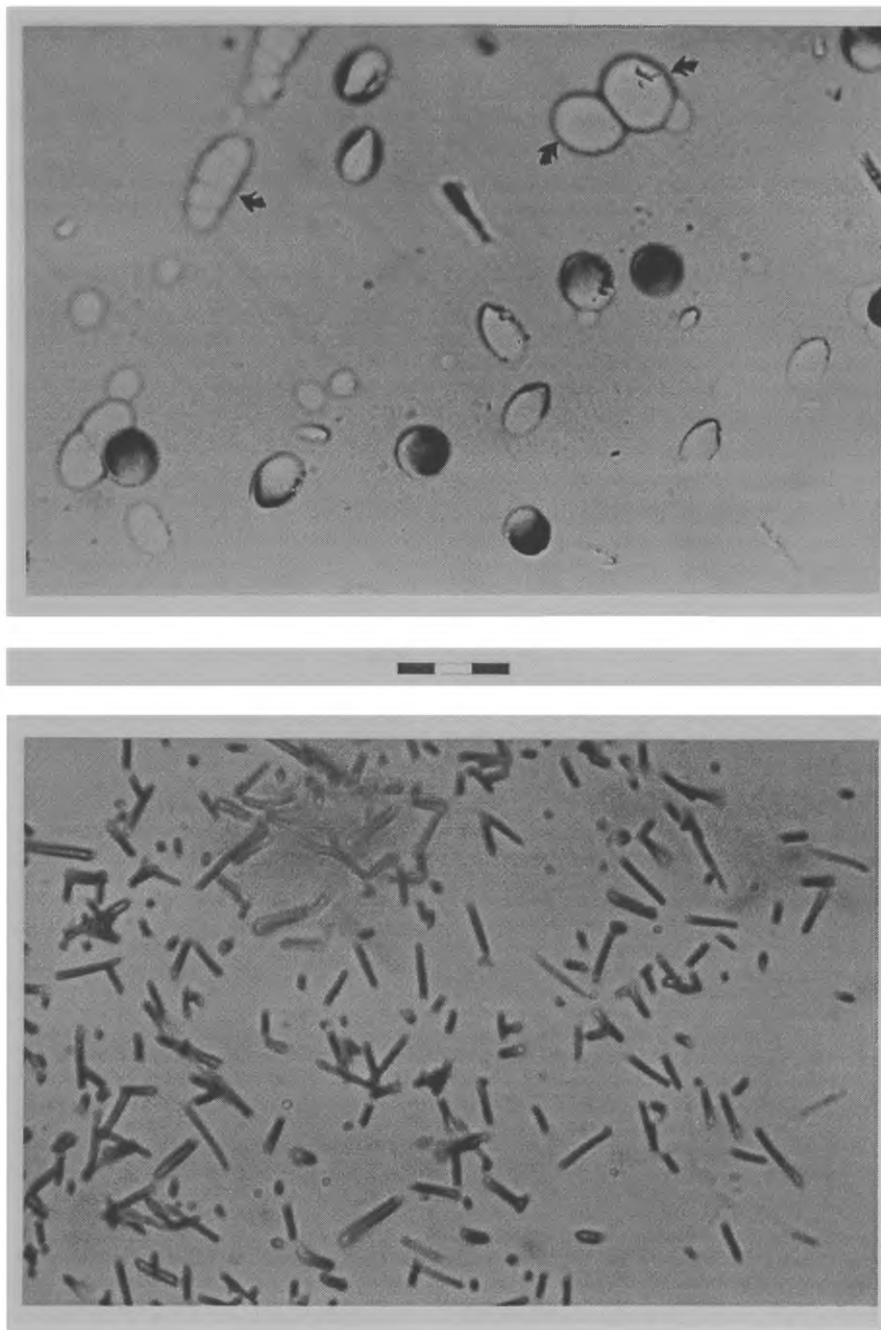
A maior parte desta energia é distribuída como energia cinética aos dois fragmentos de fissão fortemente ionizados, que são repelidos em direções opostas. Quando isto ocorre em um sólido dielétrico, tal como a obsidiana e a maioria dos minerais, os fragmentos de fissão provocam, devido a ionização ao longo de sua trajetória, a formação de um *traço latente*, assim chamado porque não pode ser observado em microscópio ótico, devido a seu diâmetro muito pequeno ( $<100\text{Å}$ ). O comprimento de um traço de fissão, ou seja a soma do percurso total dos dois fragmentos de fissão, varia de cerca de 15 a 25  $\mu\text{m}$ , dependendo do mineral considerado. O mecanismo da formação de traços e sua estrutura são ainda pouco conhecidos (ver discussões Fleischer *et al.*, 1975; Durrani e Bull, 1987; Wagner e Van den Haute, 1992).

Os geocronologistas trabalham apenas com *traços atacados*, ou seja, traços “revelados” por ataque químico de uma superfície polida do detector natural que está sendo estudado. Os traços latentes são quimicamente mais reativos que a região não afetada do material, e se dissolvem preferencialmente sob a ação de um ataque químico. A revelação “universal” de obsidianas (e em geral de outros vidros naturais) é realizada com ácido fluorídrico. No laboratório de Grenoble, usamos HF a 20% de concentração e 40°C, durante um tempo que varia de 90 a 200 segundos. Traços atacados em vidros mostram formas arredondadas a elípticas, de acordo com sua orientação em relação a superfície de observação (figura 1a). Estas formas devem-se ao fato de que a velocidade global de ataque químico do vidro nas regiões não afetadas por traços latentes,  $V_b$ , não é negligenciável quando comparada com a velocidade de ataque,  $V_t$ , ao longo do traço latente. Em materiais onde a razão  $V_b/V_t$  é muito pequena, como nas apatitas, os traços revelados mostram-se mais tubulares (figura 1b).

### A equação geral da idade

Em um vidro natural ou mineral tendo  $N_{238}$  átomos de  $^{238}\text{U}$  por unidade de volume, pode-se mostrar que a densidade dos traços de fissão espontâneos  $\rho_s$  (traços/cm<sup>2</sup>) que podem ser revelados em uma superfície polida por ataque químico é:

$$\rho_s = \eta_s R_{238} N_{238} (\lambda_f/\lambda) (e^{\lambda t} - 1) \dots\dots (1)$$



*Fig. 1 — Traços de fissão em obsidianas (a) e apatitas (b). Escala da barra 20  $\mu$ m.*

onde  $h_s$  é um fator de eficiência que depende de  $V_b/V_t$  e das condições de observação dos traços,  $R_{238}$  é o comprimento total revelável do traço de fissão espontâneo do  $^{238}\text{U}$ , e a idade traços de fissão. Os últimos termos da equação estão relacionados ao decaimento do  $^{238}\text{U}$ , sendo  $I = I_a + I_f$ , onde  $I_a$  and  $I_f$  são, respectivamente, constante de decaimento por  $\alpha$ -radioatividade e constante de decaimento por fissão espontânea do  $^{238}\text{U}$ .

A determinação direta de uma idade por traços de fissão a partir da equação (1), não é possível, uma vez que  $N_{238}$  é uma quantidade não conhecida. Contudo, é possível medir o número  $N_{235}$  de  $^{235}\text{U}$  átomos por volume unitário, uma vez que este isótopo se fissiona por captura de nêutron térmico. Assim sendo, procedendo-se a uma irradiação na coluna térmica de um reator, a densidade de traços induzidos pode ser quimicamente revelada nas mesmas condições empregadas para revelação dos traços de fissão espontâneos, sendo:

$$\rho_i = \eta_i R_{235} N_{235} \sigma \Phi \dots\dots\dots (2)$$

onde  $\sigma$  e  $\Phi$  são, respectivamente, a seção transversal para fissão induzida por nêutrons térmicos do  $^{235}\text{U}$  e a fluência (neutrons/cm<sup>2</sup>) de nêutrons térmicos.

A equação geral da idade é então obtida dividindo-se a equação (1) pela equação (2). Levando-se em conta que:

— a razão isotópica  $^{235}\text{U}/^{238}\text{U} = I$  é uma constante,

—  $R_{235}/R_{238} = 1$ , devido a massa praticamente igual dos dois isótopos de urânio, equação da idade é expressa como:

$$t = (1/\lambda) \text{Log} [\eta(\lambda/\lambda_f)(\rho_s/\rho_i)I\sigma\Phi + 1] \quad (3)$$

onde  $\eta = \eta_i/\eta_s$ .

#### A equação da idade para obsidiana

No caso de obsidianas, a equação acima pode ser simplificada. Primeiro, como  $\rho_\sigma/\rho_i$  são medidos no próprio vidro,  $\eta = 1$ . Segundo, como devido a devitrificação, os vidros obsidiânicos com idade acima de 20 Ma são excepcionais, o termo  $(e^{\lambda t} - 1)$  na equação (1) é reduzido a  $\lambda t$ , devido ao pequeno valor de  $\lambda_f$  ( $\sim 8 \times 10^{-17} \text{ a}^{-1}$ ) em relação a  $\lambda_\alpha$  ( $1.551 \times 10^{-10} \text{ a}^{-1}$ ). Finalmente a equação da idade pode ser escrita como:

$$t = (1/\lambda_f)(\rho_s/\rho_i)I\sigma\Phi \dots\dots\dots (4)$$

Na datação por traços de fissão, a dosimetria por nêutrons térmicos é realizada por meio de vidros padrões de teor conhecido de urânio que são irradiados junto com as amostras. A densidade de traços de fissão induzidos  $\rho_m$  nesses monitores, medida após a irradiação, é proporcional a fluência de nêutrons. Se  $B$  é o fator de proporcionalidade, a equação (4) muda para:

$$t = (1/\lambda_f)(\rho_s/\rho_i)I\sigma B \rho_m \dots\dots\dots (5)$$

ou, denominando-se  $\zeta = I\sigma B/\lambda_f$  :

$$t = (\rho_s/\rho_i)\zeta \rho_m \dots\dots\dots (6)$$

A equação (4) vem sendo usada desde o início das datações de vidros por traços de fissão em 1964. Contudo, nesta expressão só dois parâmetros são bem conhecidos:

$$I = 7.2527 \times 10^{-3}$$

$\sigma = 570.8 \times 10^{-24}$  barns (1 barn =  $10^{-24} \text{ cm}^2$ ), (ver Wagner e Van den Haute, 1992).

A constante de decaimento do urânio por fissão espontânea,  $\lambda_f$ , com valores publicados na faixa de  $(6-8.6) \times 10^{-17} \text{ a}^{-1}$ , é mal determinada (ver discussões em Bigazzi, 1981 ; Wagner e Van den Haute, 1992). Finalmente, o fator  $B$  tem de ser determinado experimentalmente. O modo de se usar esta equação é o seguinte: dados uma série de parâmetros  $I$ ,  $\sigma$  and  $B$ , um valor operacional da constante  $\lambda_f$  se determina, para cada laboratório, usando-se amostras de rochas vulcânicas de idades bem conhecidas por outros métodos (Bigazzi *et al.*, 1988, Balestrieri *et al.*, 1997).

A equação (6) foi proposta por Fleischer e Hart (1972). O parâmetro zeta é ajustado de modo que amostras de idades conhecidas dêem os valores esperados para  $t$  quando a equação é aplicada.

Esta última forma da equação da idade apresenta a vantagem de ser independente de qualquer hipótese sobre valor de  $\lambda_f$ . Embora a equação (6) esteja em uso há muitos anos para a datação de minerais (Hurford e Green, 1983), só recentemente foi aplicada para vidros (Balestrieri *et al.*, 1997). Contudo, do ponto de vista prático, utiliza-se para a datação de vidros, equações ligeiramente diferentes de (4) e (6).

Atualmente as equações da idade para datação de vidros equívalem à equação (4) ligeiramente modificada. De fato, os traços de fissão espontâneos e induzidos são contados em diferentes fragmentos do vidro a ser datado, e os fragmentos irra-

diados ainda trazem seus traços espontâneos, de modo que após exposição aos nêutrons térmicos, a densidades de traços deles é:  $\rho^* = \rho_s + \rho_i$ . A equação da idade para obsidianas pode ser escrita como:

$$t = (1/\lambda_f)[\rho_s/(\rho^* - \rho_s)]I\sigma\Phi \dots\dots\dots (4')$$

$$t = [\rho_s/(\rho^* - \rho_i)]\zeta\rho_m \dots\dots\dots (6')$$

### Precisão e limites práticos da datação por traços de fissão em obsidianas

*Precisão e acuidade* A precisão das idades por traços de fissão obtidas com as equações (4') ou (6') depende do número de traços contados para a determinação da densidade de traços. Como a distribuição do urânio no vidro monitor é homogênea, o que geralmente também é o caso nos vidros obsidiânicos, a precisão da densidade de traços é dada por estatística de Poisson. Pode ser mostrado que o erro relativo na idade é dado por (Bigazzi *et al.*, 1986):

$$t = [1/N_s + 1/N_i + 1/N_m]^{1/2}(\rho^*/\rho_i) \quad (7)$$

onde  $N_s$  e  $N_i$  correspondem ao número de traços de fissão espontâneos e induzidos contados na amostra e  $N_m$  o número de traços induzidos contados por monitoramento da fluência de nêutrons.

A precisão da idade por traços de fissão de uma obsidiana depende essencialmente do número de traços de fissão espontâneos contados, uma vez que a incerteza na contagem dos traços de fissão induzidos na amostra e na dosimetria neutrônica podem ser facilmente reduzidos a cerca de 2% e <1% respectivamente. Assim, para obsidianas mais velhas que  $10^5$  a, a incerteza é tipicamente <10% ( $1\sigma$ ), enquanto pode ser significativamente maior para idades mais jovens.

A acuidade da idade por traços de fissão é limitada pela idade das amostras usadas como padrão na determinação do valor operacional da constante de decaimento  $\lambda_f$  da equação (4') ou do parâmetro  $\zeta$  de (6'). Esta acuidade é estimada como sendo de <(2-3)%. A precisão do valor  $\lambda$  ajustado ou do parâmetro  $\zeta$  relativo as idades de referência podem ser reduzidos <(1-2)%.

*Limitações do método* – Para os vidros obsidiânicos de boa qualidade, o único fator limitante é a densidade dos traços espontâneos. Na

prática, as idades mais jovens que podem ser determinadas são em torno de  $10^3$  a. Para as obsidianas, não existe limite superior de determinação da idade. Contudo, falta de homogeneidade na distribuição do urânio, como se observa algumas vezes, pode seriamente prejudicar a datação de algumas amostras (ver p.ex. Poupeau *et al.*, 1993).

Outras dificuldades podem ocorrer na datação por traços de fissão de vidros, como falta de transparência e/ou presença de inclusões fluidas, cristaliticos ou estruturas de desvitrificação. Finalmente, em algumas obsidianas, o ataque dos traços de fissão pode também “revelar” várias figuras de corrosão semelhantes a traços. A presença de numerosos desses defeitos intrínsecos, e/ou outras figuras reveladas, podem eventualmente impedir a datação pretendida (Poupeau *et al.*, 1995).

### Idade aparente e idade corrigida das obsidianas

Até o momento consideramos implícito nas equações 4' e 6' que  $R_{235}=R_{238}$ , ou seja, que tanto os traços espontâneos quanto induzidos tem a mesma distribuição de tamanho. Isto foi experimentalmente verificado, dentro das incertezas das medidas, para traços espontâneos e induzidos produzidos em experiências de laboratório em vidros artificiais, nos quais os traços espontâneos foram acumulados em um período de 1,20 anos a  $20^\circ\text{C}$  (Bigazzi *et al.*, 1991). Contudo, em obsidianas observa-se que freqüentemente os traços de fissão espontâneos são, na média, mais curtos que os traços induzidos. Experiências de laboratório mostraram que esse encurtamento do comprimento revelável dos traços de fissão espontâneos é uma consequência da modificação da estrutura dos traços de fissão espontâneos latentes, submetidos às condições térmicas da superfície terrestre. Qualquer encurtamento dos traços espontâneos atacados implica na diminuição da medida de densidade dos mesmos e conseqüentemente na idade traços de fissão das obsidianas. Desse modo, geralmente uma idade por traço de fissão determinada pelas equações (5') ou (6') será uma *idade aparente* inferior a atual idade de formação da obsidiana.

No entanto, é possível corrigir a idade de uma obsidiana que teve seus traços de fissão termicamente afetados. Dois métodos são usados correntemente: o método de correção do tamanho de Storzer e Wagner (1969) e o das idades patamar de Storzer e Poupeau (1973). Ambos baseiam-se na

hipótese de que, embora os traços espontâneos revelados possam ter sofrido encurtamento, o número de traços reveláveis por unidade de volume não foi afetado, nos casos não muito complexos de história térmica das obsidianas (ver p. ex. Bernardes *et al.*, 1986 ; Poupeau *et al.*, 1992; Dorigel *et al.*, 1994, 1997).

Geralmente qualifica-se o grau de encurtamento dos traços espontâneos pela razão  $D_s/D_i$  onde  $D_s$  e  $D_i$  são a média dos diâmetros dos traços respectivamente espontâneos e induzidos, o diâmetro de um traço sendo definido como a corda mais longa unindo dois pontos do contorno circular ou elíptico do traço (Fig. 1).

O método do tamanho do traço baseia-se no emprego de uma curva de correção que mostra como a densidade dos traços reveláveis é afetada pelo encurtamento dos traços. Esta curva é obtida submetendo-se alíquotas de obsidianas com traços de fissão induzidos a vários tratamentos térmicos, medindo-se depois o diâmetro e densidade dos traços remanescentes. O fator de correção da idade  $\epsilon$  é então obtido graficamente a partir da ra-

zão  $D_s/D_i$  como mostrado na Figura 2 e a idade corrigida é dada por  $t_{corr}=t/\epsilon$ .

O método da idade patamar visa uma redução, por tratamento térmico, das duas populações de traços, espontâneos e induzidos, até atingir o mesmo grau de recozimento, levando a uma idêntica distribuição de tamanho dos traços. Isto é possível porque os traços induzidos, que acabam de ser produzidos, serão mais facilmente afetados pelo processo do que os traços espontâneos bem mais antigos. Um exemplo da progressão deste processo de recozimento com o aumento de temperatura é mostrado na Figura 3. Uma vez que os traços espontâneos e induzidos apresentem a mesma distribuição de tamanho, a idade por traço de fissão atinge um valor estável ou uma idade patamar. O método patamar de datação para as obsidianas e, em geral, vidros vulcânicos ou de impacto, é atualmente o mais amplamente empregado. O esquema mostrado na Figura 4 descreve o procedimento experimental usado no laboratório de Grenoble para datação das obsidianas pelo método da idade patamar. O método do tamanho dos traços, mais tedioso e menos preciso, é atualmente usado apenas para amostras com densidade de traços muito baixa.

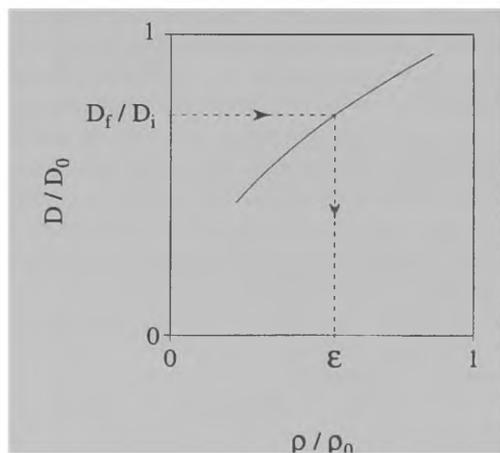


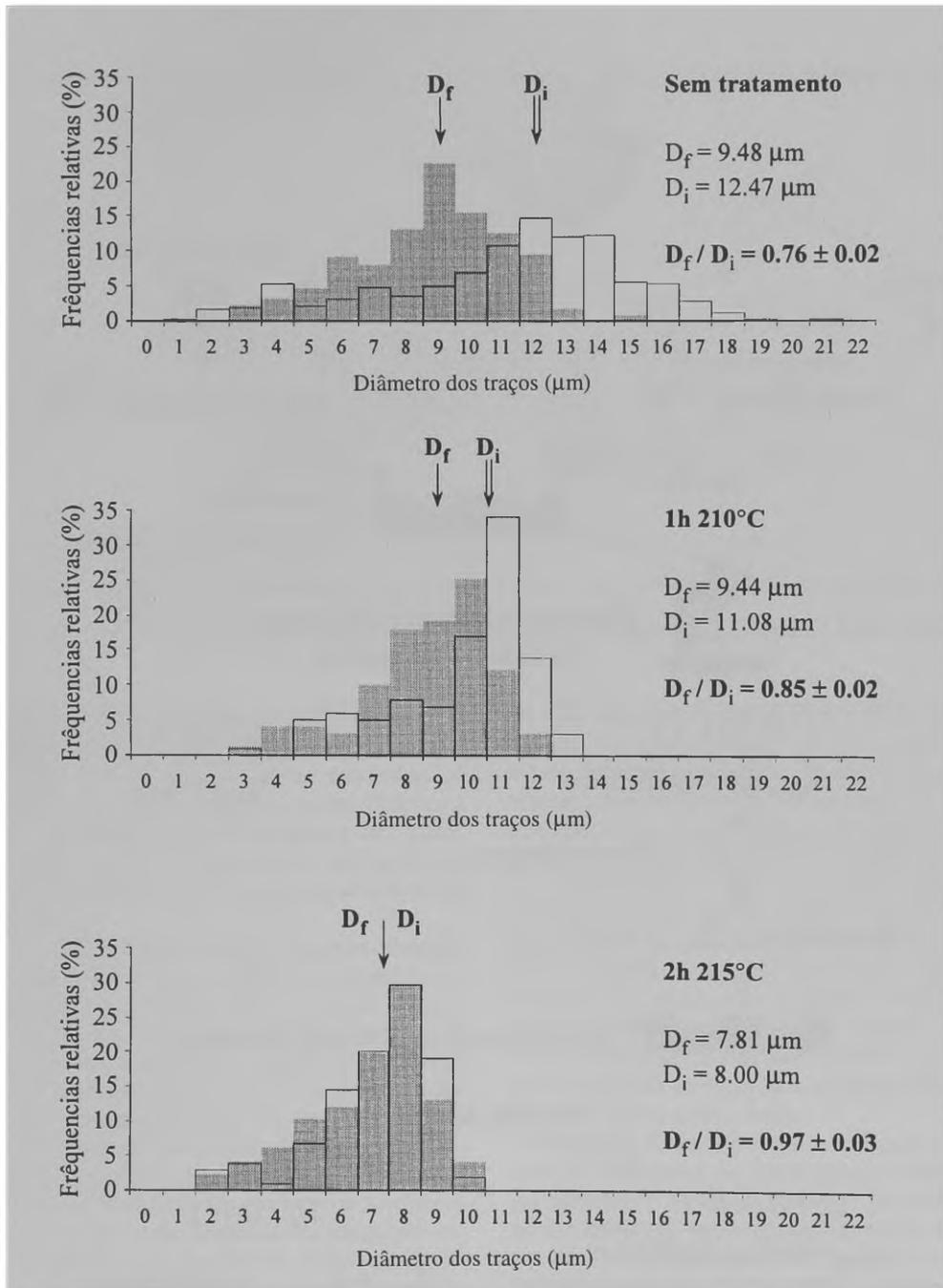
Fig. 2 — O método de correções pelo tamanho do traço para traços espontâneos afetados termicamente. A partir de uma curva experimental mostrando a redução do tamanho médio do diâmetro revelável e densidade dos traços, obtém-se por determinação gráfica o fator de correção  $\epsilon$  para a amostra na qual  $D_s/D_i < 1$  (ver texto).  $D_0$  e  $\rho_0$ , respectivamente diâmetro médio e densidade média (traços/cm<sup>2</sup>) de traços induzidos produzidos recentemente;  $D$  e  $\rho$ , idem após tratamento térmico.

#### *Datação por traços de fissão e proveniência de artefatos de obsidianas*

A datação por traços de fissão mostrou sua importância em estudos de fontes de origem de artefatos de obsidianas em três regiões do mundo: Japão, Mediterrâneo e áreas adjacentes, e da América Central até o Alaska. Embora os primeiros dados tenham sido produzidos no Japão (Suzuki, 1970, 1973), a região mediterrânea é, sem dúvida, a mais documentada deste ponto de vista (ver Bigazzi e Radi, 1996; Bigazzi *et al.*, 1997). Os primeiros resultados na América do Sul foram publicados no início da década de oitenta (Miller e Wagner, 1981), mas só recentemente (Dorigel *et al.*, 1994, 1997) um estudo sistemático em artefatos de obsidianas, vem sendo realizado. A seguir, daremos alguns exemplos desses trabalhos no oeste do Mediterrâneo e nos Andes.

#### *Mediterrâneo Ocidental*

As fontes de obsidianas na região Mediterrânea distribuem-se ao longo de ampla faixa Este-Oeste. Elas incluem as quatro ilhas vulcânicas no Mediterrâneo ocidental: Lipari, Palmarola, Pantelleria e a área vulcânica do Monte Arci na



*Fig. 3 — Redução por aquecimento da média dos diâmetros dos traços de fissão espontâneos (pontilhados) e espontâneos + induzidos, em um artefato de obsidiana do sítio arqueológico de Inguapi (Colômbia) onde os traços espontâneos foram parcialmente recozidos. No alto, sem tratamento térmico em laboratório. No meio, depois de uma hora de aquecimento a 210°C, o que afeta principalmente os traços induzidos. Em baixo, com tratamento térmico adicional, de duas horas a 215°C: ambas as populações de traços sofrem encurtamento até o ponto de exibirem a mesma distribuição de diâmetros. A idade do traço de fissão aumenta gradativamente de  $1,78 \pm 0,06$  Ma (no alto) até um valor patamar estável, de  $2,60 \pm 0,06$  Ma (segundo Dorighel et al., 1994).*

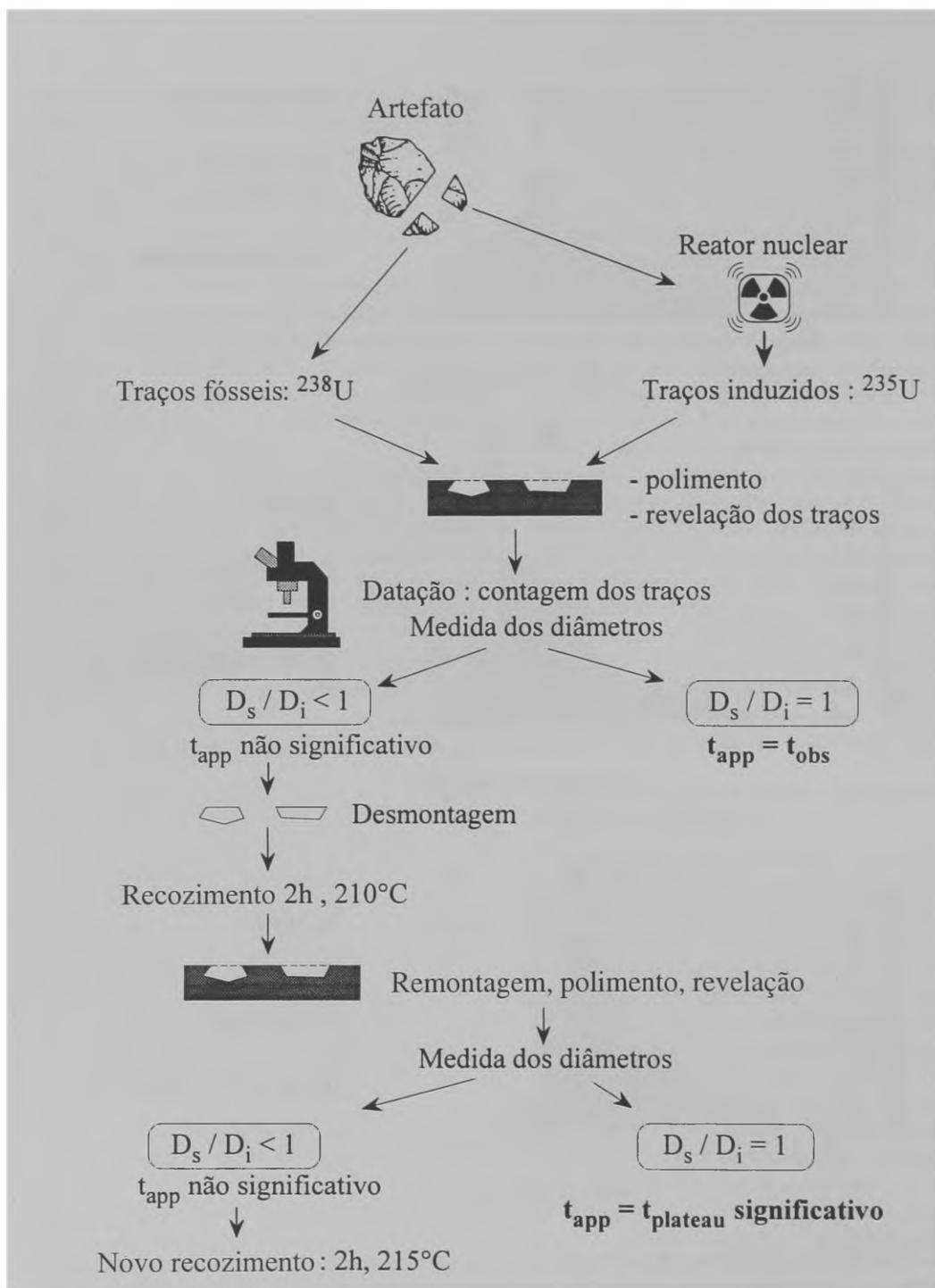


Fig. 4 — Fluxograma resumido do procedimento de datação idade por patamar seguido no laboratório de Grenoble (segundo Poupeau et al., 1995).

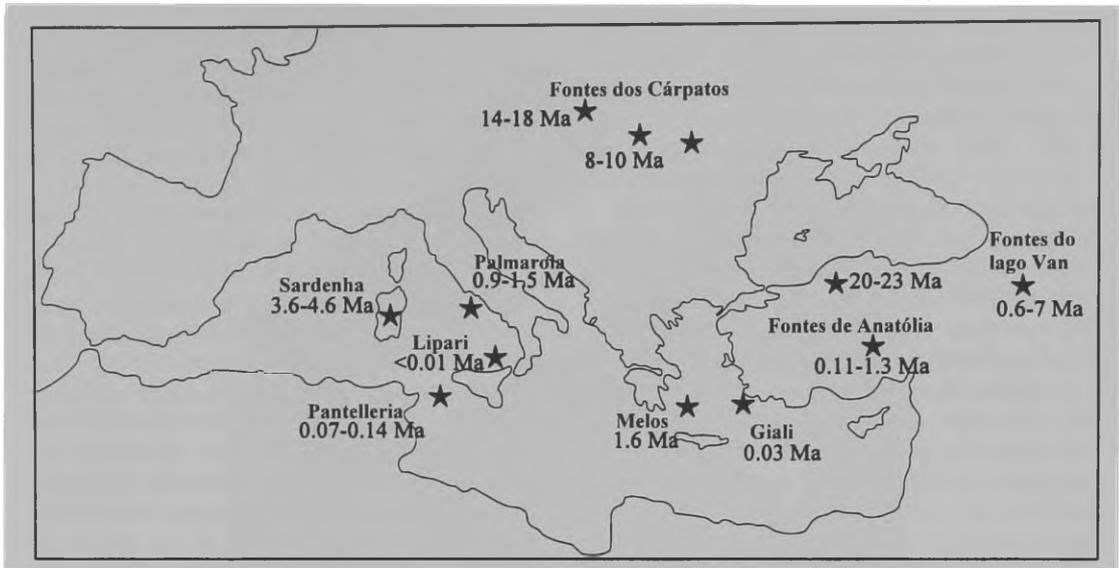


Fig. 5 — Localização e idade das fontes de obsidiana na área Mediterrânea (Bigazzi e Radi, 1996).

Sardenha; e no Mediterrâneo oriental, as duas ilhas de Melos e Giali. Outras fontes de obsidianas situam-se, no este, nas províncias vulcânicas de Anatólia e do lago Van e, na Europa Central, a Carpácia. Estas fontes de obsidianas e suas idades por traços de fissão, determinadas pelo grupo de Pisa (Bigazzi e Radi, 1996) estão indicadas no mapa da Figura 5.

No Mediterrâneo Ocidental, foram encontradas obsidianas em mais de 100 sítios arqueológicos (Pollmann, 1993; Tykot, 1995), nenhum comprovadamente mais jovem que o Neolítico precoce. A obsidiana foi usada nessas regiões até a Idade do Bronze, sendo os achados mais abundantes situados em sítios arqueológicos ao longo de um arco que se estende da Tunísia até a Itália e França. Devido a sua posição geográfica, as origens prováveis dessas obsidianas são, ou as ilhas Mediterrâneas, ou as fontes dos Cárpatos. A datação por traços de fissão de 126 artefatos de obsidianas da Itália mostraram contudo que todos os artefatos datados são oriundos apenas de três ilhas, Lipari, Palmarola e Sardenha. O fato de que todos os artefatos datados sejam oriundos das três fontes italianas mais setentrionais é tido por Bigazzi e Radi (1996) como uma evidência de que a penetração de outras matérias primas na bacia Mediterrânea ocidental, se ocorreu, foi muito limitada.

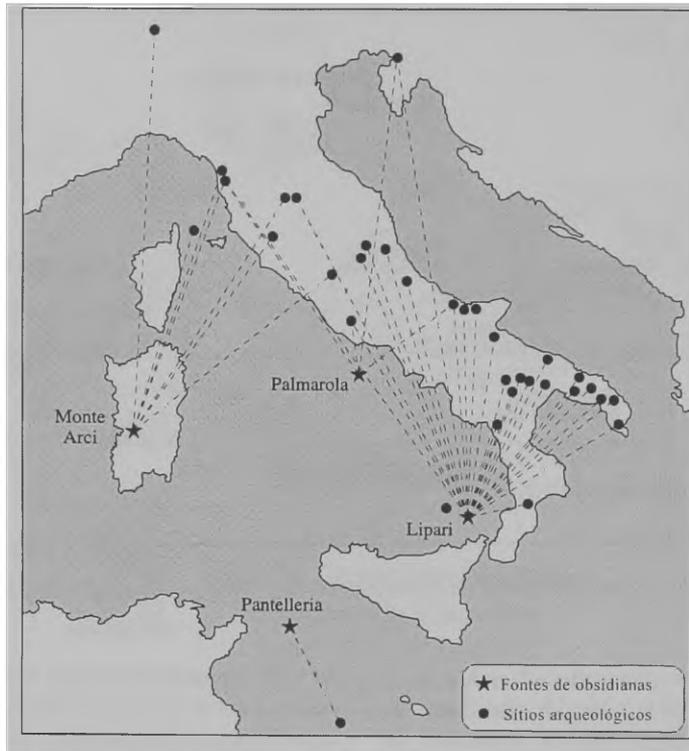
Os estudos geoquímicos de artefatos de obsidiana levaram a conclusão similar: entre mais

de 1500 amostras analisadas (ver Tykot, 1997) a maioria foi considerada como proveniente de Lipari, Palmarola e Sardenha. Só alguns outros artefatos, essencialmente da Tunísia e ilhas de Malta e Sicília, foram considerados como originados de uma fonte próxima, mais ao Sul, a Pantelleria; apenas a uma amostra da Itália e a outra da França, foi atribuída a origem em Pantelleria. Os resultados sugerem que apenas sete artefatos não poderiam ter se originado de alguma fonte de ilha italiana: dois, em sítios ao norte do Adriático, foram considerados originários dos Cárpatos (Randle *et al.*, 1993) e cinco, do vale do Reno (Sudeste da França), de uma única origem desconhecida (Binder *et al.*, 1994; Crisci *et al.*, 1994).

Portanto, dados de traços de fissão e geoquímica confirmam no Mediterrâneo Ocidental, um sistema de trocas de natureza fechada. Um exame detalhado dos conjuntos de dados de traços de fissão (Bigazzi, 1992; Bigazzi and Radi, 1996) e geoquímica (Tykot, 1997) também revelam que a importância relativa das quatro ilhas vulcânicas italianas como fontes de obsidianas para indústria lítica, de alguma forma mudaram com o tempo nessa área.

Área andina setentrional: Colômbia, Equador

Na América do Sul, as fontes de obsidiana estão distribuídas ao longo do cinturão Andino e os artefatos de obsidiana são encontrados em vários



*Fig. 6 — Origem das obsidianas encontradas em sítios arqueológicos no Mediterrâneo ocidental. Neste mapa os sítios arqueológicos são indicados por pontos e as fontes geológicas de obsidianas por estrelas. As linhas pontilhadas mostram a origem das obsidianas encontradas nestes sítios, segundo dados de traços de fissão (Arias et al., 1986).*

sítios arqueológicos do Sul do Chile até a Colômbia. No Equador, por exemplo, (Salazar, 1992), o uso de obsidiana em tempos pré-cerâmicos pode ter sido limitado essencialmente a alguns assentamentos humanos localizados nas vizinhanças das fontes de obsidiana, como é o caso da serra de Guamani no sudeste de Quito. Alguns pontos de flecha foram encontrados na serra entre Quito e a fronteira da Colômbia; ao sul de Quito, a única ocorrência de indústria de obsidiana foi descoberta na caverna de Chobshi. Foi somente no Período Formativo (3500 A.C. – 300/200 A.C.), quando vilarejos permanentes apareceram, que a obsidiana atingiu a costa. Segundo Salazar, o grande período de utilização das obsidianas foi aquele dos Desenvolvidos Regionais (300/200 A.C. – 700/800 D.C.), onde a obsidiana está presente numa grande parte do território equatoriano, excetuando-se as ser-

ras central e sul, e grande parte do leste. Como no Velho Mundo, o uso da obsidiana começou então a regredir com o início da idade do metal.

Estudos pioneiros em artefatos de obsidianas provenientes de países andinos só começaram nos anos setenta, com uma abordagem geoquímica (Burger e Asaro, 1977), e pouco depois com a datação por traços de fissão (Miller e Wagner, 1981). Atualmente, estudos de fontes de obsidianas nos Andes, estão ainda em fase preliminar. Na região aqui considerada, por exemplo, no máximo 10 fontes são caracterizadas pela idade por traços de fissão (Miller e Wagner, 1981; Bigazzi *et al.*, 1992; Dorigel *et al.*, 1997) ou geoquimicamente (Bigazzi *et al.*, 1992; Asaro *et al.*, 1994; Dorigel *et al.*, 1996; Bellot-Gurlet *et al.*, 1997). O número de artefatos datados não excedem algumas dezenas (Miller e Wagner, 1981; Dorigel *et al.*, 1994,

1997 e dados ainda não publicados do grupo de Grenoble) e somente algumas centenas foram analisados quimicamente (Burger *et al.*, 1994; Dorigel *et al.*, 1996; Bellot-Gurlet *et al.*, 1997), oriundos de menos de uma centena de sítios arqueológicos.

Entretanto, alguns dados sobre a circulação e troca de obsidianas estão emergindo, especialmente devido a associação de análise elementar por PIXE (Particle-Induced X-ray Emission) com a datação por traços de fissão, para a caracterização de obsidianas (Bellot-Gurlet *et al.*, 1996; Poupeau *et al.*, 1996). A técnica de PIXE é interessante para materiais arqueológicos, podendo ser aplicada numa superfície de amostra polida, ou de forma não destrutiva, em objetos mais preciosos. Em obsidianas, determina-se rotineiramente o teor de 13 elementos químicos (Na, Al, Si, K, Ca, Ti, Mn, Fe, Zn, Ga, Rb, Sr e Zr). A combinação das análises por PIXE/datação revelou que o agrupamento de artefatos em grupos químicos aparentemente homogêneos, pode ser refinado, como apresentado no diagrama binário da Figura 7. Neste diagrama, obtido a partir de dados representativos da Colômbia e Equador, observa-se que aproximadamente todos os artefatos podem definir discretos domínios que correspondem às várias composições das diferentes fontes de obsidianas. A datação por traços de fissão de artefatos individuais mostra que algumas peças pertencentes ao mesmo grupo geoquímico, como sendo de uma mesma fonte, podem, entretanto, apresentar uma idade significativamente diferente daquela da fonte. Tais artefatos devem, portanto, vir de outra fonte. Este é o caso, por exemplo, de vários artefatos que estão no domínio composicional do fluxo de lava do Mullumica, mas têm idades de traços de fissão variando de 0,25 – 0,30 Ma (Dorigel *et al.*, 1994, 1997), enquanto as obsidianas de Mullumica mostram idades de apenas 0,17 – 0,18 Ma (Bigazzi *et al.*, 1992). Do mesmo modo, a datação por traços de fissão sugere uma divisão dos grupos geoquímicos Callejones e Quiscatola-Yanaurcu (Dorigel *et al.*, 1997; Bellot-Gurlet *et al.*, 1997).

A dupla caracterização PIXE/traços de fissão foi aplicada a obsidianas de cerca de 40 sítios arqueológicos da Colômbia e Equador. Desse modo, foram analisadas em Grenoble mais de 130 amostras por PIXE, sendo que atualmente dados de traços de fissão estão disponíveis para cerca de 40 dessas amostras. Enquanto, apenas através da análise de PIXE, somente cinco grupos químicos puderam ser definidos, sua associação com dados de

traços de fissão permitiu definir oito grupos idade/composição. Apenas três destes grupos corresponderam realmente a fontes de obsidianas conhecidas. De um ponto de vista arqueológico, surgem então várias questões (Poupeau *et al.*, 1996; Dorigel *et al.*, 1997; Bellot-Gurlet *et al.*, 1997):

1 — Aproximadamente metade dos artefatos pertencem ao mesmo grupo idade /composição e portanto, provavelmente vieram da mesma fonte. Todas estas amostras, em diagramas binários como o da figura 7, situam-se no campo composicional de Mullumica. Entretanto, não se conhece nenhuma fonte com as mesmas características idade /composição deste grupo. A obsidiana dessa fonte foi usada durante o período de Desenvolvimento Regional pelas culturas costeiras que se estenderam do Noroeste do Equador ao Sudeste da Colômbia (área pontilhada na Figura 8), mas um artefato foi também encontrado na serra ao norte do Equador, em Tababela, e outra na bacia de Guayas ao Sul do Equador. A ampla distribuição geográfica de artefatos deste grupo mostra que a obsidiana de uma fonte não conhecida com idade entre 0,25-0,30 Ma, foi largamente utilizada e trocada durante o período de Desenvolvimento Regional.

2 — No Equador, apenas quatro artefatos podem ser relacionados às suas fontes: no Equador, um artefato do sítio costeiro Cancha H9 (ilha de La Tolita) e um outro do sítio de La Florida, perto de Quito, podem ser atribuídos a fonte de Quiscatola-Yanaurcu, na serra de Guamani; dois outros artefatos, de sítios costeiros, La Miranda na Colômbia e Atacames no Equador, foram atribuídos ao derrame de lava de Mullumica, também na Serra de Guamani (Figura 8). Outros poucos artefatos foram considerados como oriundos de fontes desconhecidas. Estes resultados estão em divergência com aqueles previamente obtidos por Asaro *et al.* (1994) e Burger *et al.* (1994) que concluíram, de análises por fluorescência de raios X e ativação de nêutrons, em cerca de 160 artefatos, que a fonte Mullumica foi a mais extensivamente usada pelas culturas equatorianas pré-hispânicas, visto que 95% dos seus artefatos se situam no campo composicional do derrame de lava Mullumica. Essa diferença com os resultados de PIXE/datação podem parcialmente ser atribuídos às diferenças de amostragem e de métodos analíticos usados pelos dois grupos. Entretanto, dado o fato que a datação por traços de fissão permite reconhecer dois grupos idade/composição dentro do grupo químico Mullumica, supomos que a datação de artefatos da

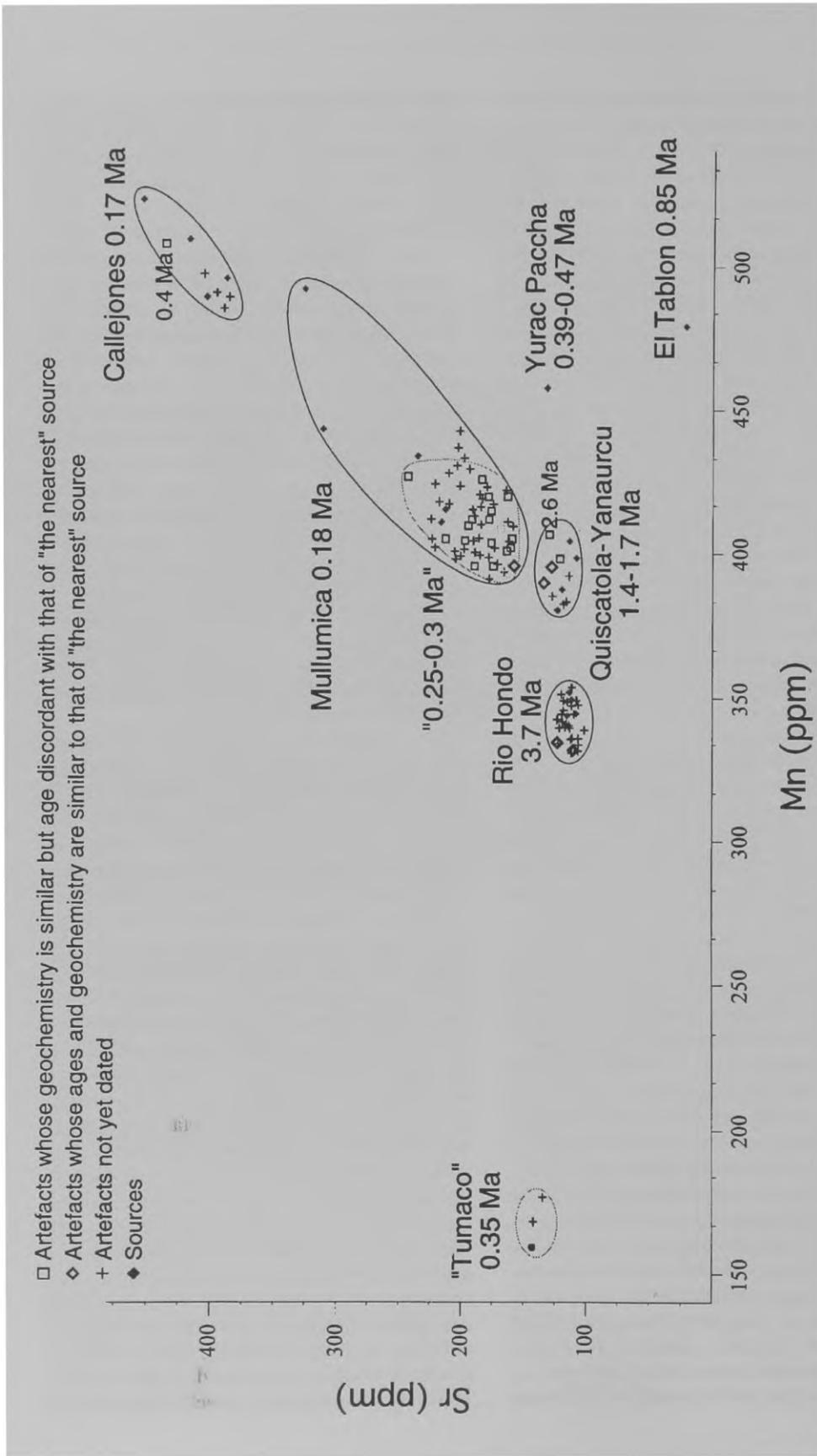


Fig. 7 — Diagrama binário mostrando teores de Sr versus Mn nas fontes e artefatos de obsidiana da Colômbia e Equador. Os nomes associados com idades são aqueles das fontes de obsidiana conhecidas na Colômbia e Equador e dados por Bigazzi et al. (1992). Os grupos com nomes entre apóstrofes, como Tumaco, o sem nome, como 0,25-0,30 Ma são compostos apenas de artefatos (modificados de Poupeau et al., 1996).

coleção de Burger *et al.* possa ajudar a decifrar sua verdadeira origem.

3 — Na Colômbia, artefatos de aproximadamente 10 sítios arqueológicos próximos, provenientes do vale orientado norte-sul do rio Cauca, que corre para o norte entre as cordilheiras andinas ocidental e central, são quimicamente muito homogêneos. Sua composição é também similar a das obsidianas do rio Hondo, uma fonte secundária (material retrabalhado) associada ao vulcão Purace que domina o alto vale do rio Cauca, perto da cidade de Popayan. Os primeiros resultados de datação por traços de fissão desses artefatos parecem confirmar o rio Hondo como origem. Todos os sítios, nesse caso, são dos períodos pré-cerâmicos/Formativo e os dados preliminares acessíveis sugerem que o vulcão Purace deva ter sido a principal, se não a exclusiva, fonte de obsidiana durante essas épocas.

Portanto, como no Mediterrâneo ocidental, a datação por traços de fissão parece permitir uma poderosa aproximação do problema da origem dos artefatos de obsidiana, sendo especialmente interessante, por um lado, quando um método potencialmente não destrutivo, tal como o PIXE (com um limitado número de elementos analisados), é usado para caracterização química, e por outro lado, quando é necessário lidar com fontes de obsidianas com extenso campo composicional, como é o caso do fluxo de lava de Mullumica no Equador.

### Espectroscopia Mössbauer

Em 1958, R.L. Mössbauer descobriu que a radiação gama poderia ser objeto de um fenômeno de ressonância sem recuo em sólidos; não havendo, portanto, nenhuma perda de energia na rede cristalina. Pelo fato da energia desta radiação gama ser extremamente bem definida, o efeito (chamado de *efeito Mössbauer*) tornou possível o estudo das interações hiperfinas, através de uma nova espectroscopia, a *espectroscopia Mössbauer*. Desde a sua descoberta, ela vem sendo aplicada em diferentes domínios da ciência: física nuclear, física da matéria condensada, magnetismo, metalurgia, química, biologia, mineralogia, arqueologia e outros.

Tendo em vista a extensa bibliografia existente sobre a *espectroscopia Mössbauer* (Frauenfelder, 1962, Wertheim, 1964, Greenwood e Gibb, 1971), tentaremos neste artigo, apresentar apenas alguns detalhes que permitam uma avaliação da técnica e sua aplicabilidade ao estudo de arqueomateriais.

Podemos ressaltar a coincidência entre o fato que o elemento que mais facilmente se presta à espectroscopia Mössbauer (o ferro com seu isótopo  $^{57}\text{Fe}$ ) seja igualmente o elemento dos mais abundantes entre os elementos dos quais a terra é composta, constituindo ~ 5% em peso da crosta continental e ~ 7% da crosta total. Além disso, é tão amplamente distribuído na natureza que poucas amostras de materiais sólidos da Terra se apresentam sem ele. Conseqüentemente, os materiais sólidos inorgânicos da litosfera, tipicamente contêm este elemento em quantidades adequadas para investigação por *espectroscopia Mössbauer*. Todos estes materiais constituem agregados heterogêneos de minerais em proporções variadas, e a utilização da espectroscopia Mössbauer permite a observação seletiva das fases minerais portadoras de ferro nestes materiais.

A espectroscopia Mössbauer tem sido extensivamente estudada em compostos de ferro usando os raios- $\gamma$  de 14.4 keV emitidos pelo  $^{57}\text{Fe}$  após um decaimento radioativo do  $^{57}\text{Co}$ , e aplicada com sucesso no estudo de rochas, sedimentos, solos e outros agregados minerais naturais multifásicos (Maddock, 1972).

A investigação do estado do ferro em materiais naturais é valiosa, pois ele é um elemento excepcional entre os principais elementos da crosta terrestre, possuindo dois estados de valência, podendo passar, de forma relativamente simples, de um estado a outro, como resultado da oxidação ou redução. O conhecimento do estado de valência do ferro, numa amostra de rocha ou sedimento, sua distribuição em diferentes estados de oxidação e diferentes fases minerais, pode, portanto, fornecer informações relevantes sobre a história geoquímica da amostra.

Como essencialmente todos os minerais responsáveis pelas propriedades magnéticas de rochas são portadores de ferro, torna-se importante a identificação da fase mineral magnética e o tamanho de grão dessas fases. O estudo através da espectroscopia Mössbauer desses compostos de ferro magneticamente ordenados permite a fácil detecção das fases magnéticas, e também a estimativa do tamanho de grão de fases minerais com grãos ultrafinos.

Apenas recentemente, após o conhecimento de alguns estudos sistemáticos, a espectroscopia Mössbauer recebeu a atenção de arqueólogos que cada vez mais vem utilizando métodos físicos no estudo de arqueomateriais. O método pode ser apli-



Fig. 8 — Mapa esquemático da Colômbia e Equador com a posição e nomes das fontes de obsidiana e a maioria dos sítios arqueológicos discutidos no texto (segundo Dorighel et al., 1997).

cado na avaliação das condições de queima de cerâmicas antigas e também na descrição e caracterização de material arqueológico como artefatos cerâmicos (Wagner *et al.*, 1986) e de obsidianas (Longworth e Warren, 1979).

A aplicação mais comum da espectroscopia Mössbauer é a determinação de compostos/minerais de ferro presentes numa dada amostra. Inúmeros trabalhos têm sido realizados em minerais contendo ferro, focalizando fundamentalmente a derivação de sítios de ocupação e relações de oxidação, caracterização de efeitos de primeiros vizinhos, transições de fase estruturais e propriedades magnéticas.

O efeito Mössbauer é também apropriado ao estudo de sistemas que não possuam ordem a longa distância já que é sensível a efeitos de curta distância sendo os parâmetros hiperfinos (deslocamento isomérico e desdobramento quadrupolar)

bons indicadores do estado de valência e coordenação do ferro em tais materiais. Materiais vítreos são caracterizados por uma larga faixa de geometria de sítios, levando a linhas alargadas e geralmente a maiores dificuldades de interpretação do que no caso de materiais cristalinos. É de considerável interesse a valência e coordenação do Fe em vidros. Os primeiros estudos Mössbauer em vidros realizados em 1962 e 1963 demonstraram que a periodicidade da rede cristalina não é um pré-requisito para a observação de processos sem recuo. Desde então, vários trabalhos mostraram que a espectroscopia Mössbauer associada a outras técnicas pode fornecer importantes informações sobre o comportamento estrutural do ferro e estanho em vidros. No estudo de materiais amorfos, a espectroscopia Mössbauer pode ser muito útil na interpretação de reações químicas (alteração, oxidação, dehidroxilação) que não podem ser exa-

minadas facilmente por difração ou técnicas microquímicas.

As propriedades do ferro em vidros vulcânicos tais como, sua localização na matriz, a proporção dos diferentes estados de carga, a presença de átomos isolados ou a formação de aglomerados de óxidos, pode dar informações importantes sobre as condições de resfriamento e de oxi-redução do fluxo da lava, e do equilíbrio termodinâmico entre a fase gasosa e as fases condensadas durante a erupção.

Ainda que os trabalhos com  $^{57}\text{Fe}$  tenham dominado a espectroscopia Mössbauer de minerais e outros materiais geológicos, muitos trabalhos tem sido feitos com outros núcleos Mössbauer, particularmente  $^{119}\text{Sn}$ ,  $^{121}\text{Sb}$ ,  $^{151}\text{Eu}$  e  $^{197}\text{Au}$  (Bancroft, 1973, Hawthorne, 1994).

#### *Princípios da espectroscopia Mössbauer*

O efeito Mössbauer é a emissão e absorção ressonante sem recuo de raios- $\gamma$ , em sólidos, por um núcleo atômico específico. Os raios- $\gamma$  podem ser usados como uma sonda de níveis nucleares de energia, que são sensíveis à configuração eletrônica local e a campos elétricos e magnéticos do sólido (Greenwood, 1971). A espectroscopia Mössbauer permite, portanto, diferenciar entre estados de oxidação de átomos, estados eletrônicos de spin, e vizinhança estrutural. É de particular interesse mineralógico e petrológico a possibilidade de derivar relações de oxidação e ocupação de sítios de elementos (isótopos) sensíveis à técnica.

Os isótopos radioativos são instáveis e decaem espontaneamente por emissão de radiação; a emissão de raios- $\gamma$  é um desses processos de decaimento, sendo de importância fundamental na espectroscopia Mössbauer. Quando um núcleo emite um raio- $\gamma$ , ele deve recuar de forma tal que o princípio de conservação de momento seja satisfeito. Quando o núcleo é parte de um átomo de um sólido, a energia de recuo é muito pequena para romper qualquer ligação química, sendo então transferida para o espectro de fonons do sólido. Como os fonons são quantizados, o momento é transferido em quantidades integrais, havendo uma probabilidade finita de que, em alguns casos, não haja transferência de momento. A energia do raio- $\gamma$  emitida neste evento de fonon-zero é igual a energia da transição, já que o processo de emissão não

envolve energia de recuo. Se o raio- $\gamma$  emitido encontra outro núcleo do mesmo tipo, pode ser absorvido num processo de fonon-zero, levando o núcleo a um estado excitado. A probabilidade de ocorrência deste tipo de evento é denominada de fração livre de recuo.

#### *Absorção Ressonante Mössbauer*

Num sólido, os níveis de energia de um núcleo são função da sua vizinhança local; eles diferem de um material para outro, e também de um sítio cristalográfico distinto para outro, no mesmo material. Deste modo, os raios- $\gamma$  (fonons-zero) emitidos por um material não serão necessariamente absorvidos por outro material com o mesmo tipo de isótopo presente. Entretanto, pode-se modular a energia de um raio- $\gamma$  emitido, vibrando o material *fonte*, acoplando dessa forma à energia do raio- $\gamma$  uma contínua variação do deslocamento Döppler. Este deslocamento Döppler pode fazer coincidir a energia do raio- $\gamma$  com a energia da transição (absorção) do mesmo tipo de isótopo num material diferente. O raio- $\gamma$  modulado é pois, uma sonda dos níveis de energia nuclear de um isótopo específico num sólido.

Como certas condições nucleares (meia-vida adequada, alta seção de choque, esquema de decaimento próprio, etc.) tem que ser satisfeitas para que o efeito Mössbauer seja observado, o número de elementos que podem ser estudados é restrito. De uma perspectiva mineralógica, o  $^{57}\text{Fe}$  é sem dúvida o isótopo mais importante.

#### *Parâmetros Mössbauer*

A espectroscopia Mössbauer envolve interações entre campos elétricos nucleares, extra-nucleares e magnéticos. São as chamadas *interações hiperfinas* que dão informações sobre a vizinhança local do átomo absorvedor dentro da estrutura. As interações mais importantes são: o *deslocamento isomérico*, o *desdobramento quadrupolar* e o *desdobramento hiperfino magnético*.

O *deslocamento isomérico* ( $\delta$ ) depende da densidade de elétrons-s no núcleo e resulta da interação entre as densidades de carga do núcleo e os elétrons vizinhos. O núcleo de  $^{57}\text{Fe}$  tem raios diferentes nos estados fundamental e excitado, resultando num deslocamento em energia do primeiro estado excitado em relação ao estado fundamental (Fig. 9a). A magnitude desse deslocamento relativo é determinada pela vizinhança eletrônica local,

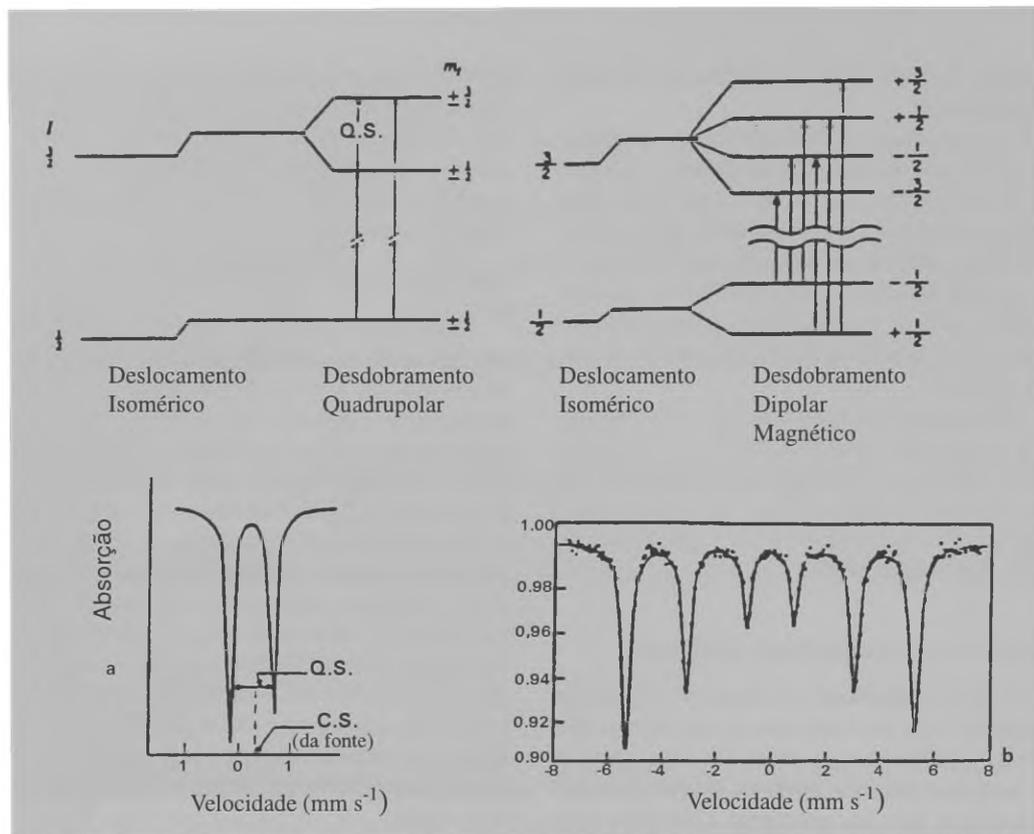


Fig.9 — Diagrama de níveis de energia nuclear e espectro Mössbauer mostrando efeitos combinados de: a) deslocamento isomérico e desdobramento quadrupolar (segundo Bancroft, 1974); b) deslocamento isomérico e interação magnética (segundo Wertheim, 1964); em ambos os diagramas as transições permitidas são representadas por “flechas”

sendo afetada pela natureza da ligação com íons vizinhos na estrutura, resultando diferente para materiais diversos. O *deslocamento isomérico* é observado como um deslocamento da velocidade zero na centróide do espectro de absorção, e é comumente medido em relação a um material padrão (geralmente  $\alpha$ -Fe para o  $^{57}\text{Fe}$ ). Em particular, os íons ferroso e férrico apresentarão faixas diferentes de *deslocamento isomérico*, que para íons férricos alto spin estarão na faixa de 0.3 - 0.8  $\text{mms}^{-1}$  e para íons ferrosos alto spin na faixa de 1-1.5  $\text{mms}^{-1}$ . O *deslocamento isomérico* é sensível a qualquer fator que afete o número e/ou a distribuição da camada de elétrons de valência, sendo assim uma sonda do estado de oxidação, estado de spin, coordenação e covalência.

O *desdobramento quadrupolar* (QS) da linha de absorção ressonante tem origem na interação entre o gradiente de campo elétrico no núcleo e o momento de quadrupolo elétrico. A magnitude do

desdobramento depende da natureza da ligação química e da simetria cristalina.

O estado fundamental do  $^{57}\text{Fe}$  é spin 1/2, de modo que seu momento de quadrupolo elétrico e a interação com o gradiente de campo elétrico são ambos nulos. O primeiro estado excitado em 14.4 keV é spin 3/2, resultando num momento de quadrupolo elétrico e interação com o gradiente de campo elétrico diferentes de zero. O estado excitado é, então, desdobrado em 2 níveis dando origem a um duplete no espectro de absorção, cuja separação depende da magnitude da interação com o gradiente de campo elétrico (Fig. 9a).

No caso dos íons  $\text{Fe}^{3+}$  alto spin há uma distribuição de cargas esféricas simétrica de modo que o gradiente de campo elétrico é produzido unicamente pelos elétrons circunvizinhos. Isto resulta em pequenos desdobramentos da ordem de 0 - 1.0  $\text{mms}^{-1}$ , enquanto que o elétron *d* adicional no íon de  $\text{Fe}^{2+}$  causa desdobramentos quadrupolares maiores na

faixa de  $1-3.5 \text{ mms}^{-1}$ . O desdobramento quadrupolar é sensível a detalhes da coordenação do átomo, particularmente ao desvio da simetria cúbica.

Em materiais magneticamente ordenados, uma *interação hiperfina magnética* está presente, que resulta da interação entre o momento magnético nuclear e o campo magnético interno no núcleo. No  $^{57}\text{Fe}$  o estado fundamental nuclear ( $I=1/2$ ) é desdobrado em 2 sub-estados e o primeiro estado excitado ( $I=3/2$ ) é desdobrado em 4 sub-estados. Duas das oito possíveis transições são normalmente proibidas, por isso o espectro consiste de 6 linhas cujo desdobramento é proporcional ao campo interno (Fig. 9b).

Se, entretanto, o material ordenado magneticamente estiver presente sob uma forma finamente dividida (partículas de diâmetro  $\leq 200 \text{ \AA}$ ) (Kündig *et al.*, 1966), ele pode se comportar como um superparamagneto apresentando uma interação magnética efetivamente zero, devido a rápida relaxação das direções do campo interno. Tal comportamento leva a um espectro sem desdobramento magnético, que é usualmente estabelecido resfriando a amostra, reduzindo assim, a taxa de relaxação e conduzindo a um espectro magnético; este comportamento tem sido observado em óxidos de Fe e hidróxidos, em solos e sedimentos.

O campo magnético no núcleo pode ser imposto através de um campo magnético externo aplicado, ou pode ser intrínseco, sendo devido a orbitais de elétrons desemparelhados. A espectroscopia Mössbauer é, portanto, uma importante ferramenta no estudo das propriedades magnéticas de minerais, sendo especialmente adequada para medir campos magnéticos internos no núcleo Mössbauer em diferentes sítios da estrutura, assim como o início da ordem magnética. O caráter magnético de minerais que tem um momento magnético intrínseco na ausência de um campo aplicado (ferromagnético, antiferromagnético, ferrimagnético), pode ser derivado através da aplicação de um campo externo.

### Técnica Experimental

O arranjo experimental de um espectrômetro Mössbauer é bastante simples e pode ser visto na Figura 10. Uma fonte radioativa de raios- $\gamma$  é acoplada a um mecanismo de vibração (*drive*) que transmite um deslocamento Döppler à energia do raio- $\gamma$  emitido. O *drive* transmite uma aceleração constante (alternadamente positiva e negativa) à fonte, de tal modo que a faixa de velocidades é varrida linear e repetidamente. A energia do raio- $\gamma$ ,

resultante a qualquer instante, é relacionada à velocidade da fonte. O raio- $\gamma$  modulado passa através da amostra, onde o componente com a energia apropriada é absorvido. O raio- $\gamma$  passa, então, por um detector e os sinais resultantes são acumulados (em função da velocidade da fonte) num analisador de multicanal (MCA). A variação das contagens num canal específico do MCA é igual ao número de contagens. Por conseqüência, assumindo apenas erros ao acaso, a precisão relativa pode ser aumentada contando por tempos longos. A contagem ótima para a linha de base, fora da ressonância, é da ordem de  $1.5 \times 10^6$  contagens/canal, o que leva normalmente a contagens da ordem de 24 a 48 horas para  $^{57}\text{Fe}$  na maioria dos minerais.

Um espectro experimental pode ser visto na Figura 11, onde cada ponto representa o número de contagens registrado num canal específico (intervalo de velocidade da fonte) junto com seu desvio padrão associado, baseado na estatística de contagens. As contagens nas extremidades do espectro (absorção zero) correspondem à intensidade da fonte de raios- $\gamma$  nas faixas de energia onde não ocorre absorção. Em direção ao centro do espectro, as contagens decrescem devido à absorção ressonante dos raios- $\gamma$  pela amostra. Um espectro experimental geralmente consiste de uma série de linhas Lorentzianas, cujo número e características são fun-

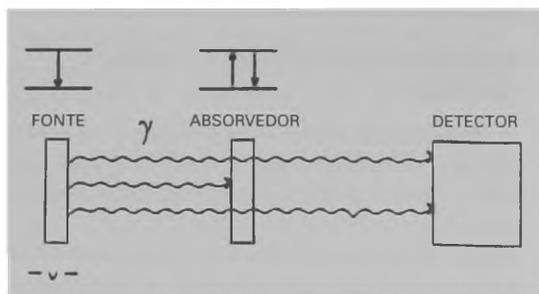


Fig.10 — Esquema de um arranjo experimental para espectroscopia Mössbauer.

ção do núcleo Mössbauer e da estrutura cristalina da amostra. Frequentemente observa-se uma superposição de linhas individuais, cujas informações quantitativas (posição de picos, larguras de linha e áreas) requerem ajustes numéricos (Brandt, 1987). A forma ideal de um pico é *Lorentziana*, entretanto, há um número de fatores que podem resultar numa componente *Gaussiana*. Portanto, a descrição da forma do pico pode ser representada

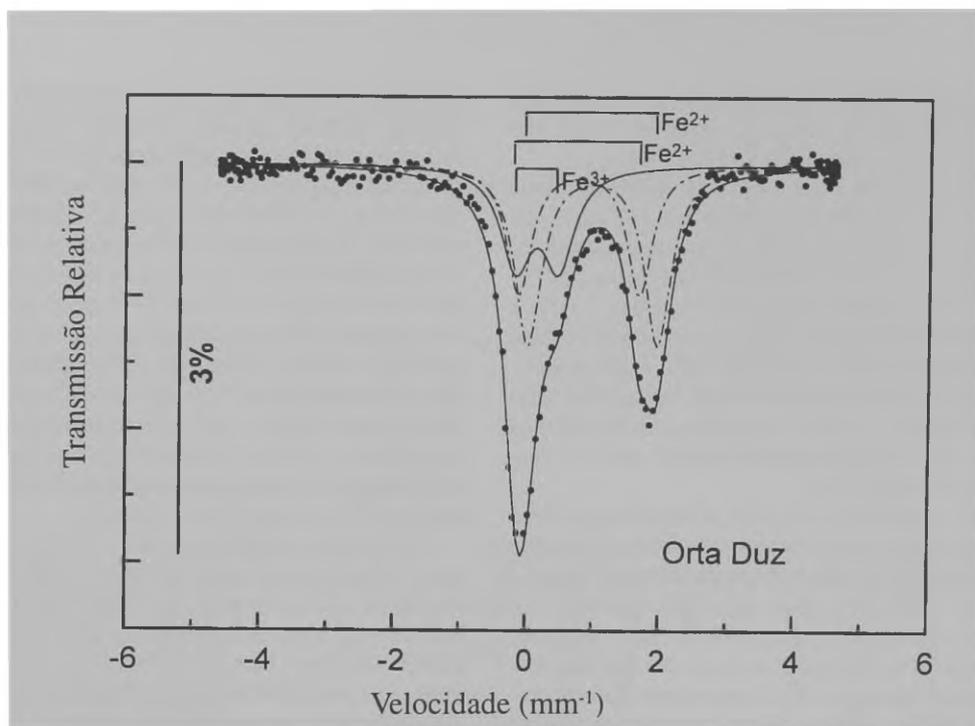


Fig.11 — Espectro Mössbauer, onde os dados são representados por pontos; os dubletes são componentes do espectro ajustados, e a linha sólida através dos pontos é o contorno do espectro ajustado.

por uma combinação dessas 2 formas, sendo outras funções mais complexas também possíveis.

#### *Espectroscopia Mössbauer no estudo de obsidianas*

O estudo das características químicas e estruturais das obsidianas, vidros naturais de origem vulcânica, merece atenção, podendo fornecer informações sobre o processo que levou à formação desses vidros. Outra fonte de interesse é que as obsidianas foram muito utilizadas no período neolítico, como material para fabricação de instrumentos de corte, mesmo em lugares distantes de sua origem. A caracterização de obsidianas de diferentes origens pode, portanto, ser extremamente importante na identificação de rotas de comércio no período pré-histórico. Neste contexto, torna-se interessante analisar o caminho através do qual as obsidianas foram transportadas da sua localidade original. Para este fim, as propriedades físicas e químicas, típicas da obsidiana de um certo local, precisam ser conhecidas a fim de identificar uma dada amostra de obsidiana. A variedade de métodos analíticos e físicos (fluorescência e difração de raios X, magnetização, microscopia eletrônica de varredura,

microsonda eletrônica e outros) aplicados na sua caracterização (Longworth e Warren, 1979), reflete a importância deste material em estudos de proveniência. Apesar do baixo conteúdo de Fe das obsidianas (da ordem de 0.5 - 3 %), a espectroscopia Mössbauer do  $^{57}\text{Fe}$  pode ser utilizada como um dos métodos de estudo deste material, numa tentativa de usar a configuração estrutural dos átomos de ferro como um guia para estudos de proveniência (Herzenberg, 1970). Além de informações estruturais (estado de oxidação do ferro, coordenação, geometria de sítios), a espectroscopia Mössbauer permite a detecção de inclusões minerais no vidro — como partículas muito pequenas de óxido de ferro (magnetita e/ou hematita) — e fases minerais portadoras de ferro — tal como biotita — que em alguns casos pode mascarar o espectro do ferro contido na matriz vítrea (Aramu, 1983). O conhecimento do papel estrutural do ferro é importante mesmo quando ele não é o constituinte maior, como acontece nos vidros, pois por extrapolação do seu comportamento, pode-se obter informações sobre a distribuição de outros cátions, as propriedades da matriz hospedeira e o mecanismo de formação de silicatos de líquidos magmáticos.

Em contraste com o grande número de estudos Mössbauer em vidros sintéticos contendo Fe (Coey, 1974; Kurkjian, 1970), poucos trabalhos tem sido realizados em vidros vulcânicos, nos quais a composição, a história térmica e a temperatura de transição vítrea não são bem definidas. Tanto do ponto de vista básico quanto tecnológico, muito pouco é conhecido sobre obsidianas, pois sua natureza específica define um problema interdisciplinar. O grande interesse no conhecimento geral das propriedades desse vidro vulcânico vem não só do ponto de vista arqueológico e tecnológico do vidro, mas também do crescente interesse dos físicos de estado sólido por um maior conhecimento das propriedades físicas relacionadas com a microestrutura do vidro.

O espectro Mössbauer de uma obsidiana foi reportado pela primeira vez por Herzenberg (1970) que sugeriu que a técnica poderia contribuir para traçar as origens de espécimens de obsidianas de importância arqueológica. Ericson *et al.* (1975) também analisaram amostras de obsidianas por espectroscopia Mössbauer, mas apesar de terem estimado do espectro, os valores da relação  $Fe^{2+}/Fe^{3+}$  não reportaram nenhum parâmetro Mössbauer. Estudos mais detalhados utilizando esta espectroscopia foram realizados por Longworth e Warren (1979) em amostras de obsidianas de derrames geológicos conhecidos e de material de sítios arqueológicos da região do Mediterrâneo ocidental. Este trabalho tinha dois objetivos principais: ver se, como sugerido por Herzenberg, a técnica poderia ser aplicada na caracterização de fontes de origem e verificar se qualquer informação adicional poderia ser derivada do conhecimento da vizinhança local dos átomos de ferro dentro da estrutura vítrea.

Além destes estudos, os poucos trabalhos de espectroscopia Mössbauer que foram realizados posteriormente, utilizando tanto amostras de obsidianas geológicas quanto arqueológicas (Takeda *et al.*, 1979; Chavez-Rivas *et al.*, 1980; Regnard *et al.*, 1981; Bart *et al.*, 1982; Aramu *et al.*, 1983; Schmidbauer *et al.*, 1986) visavam sempre caracterizar e obter informações estruturais relacionadas ao ferro.

Os estudos em obsidianas de Lipari (Itália) e Teotihuacan (México) mostraram que o ferro é mantido na desordem topológica e química peculiar ao estado vítreo (Chavez-Rivas, 1980). Os espectros Mössbauer destas amostras é descrito como sendo constituído da superposição de dois dubletes

quadrupolares atribuídos a  $Fe^{2+}$  e  $Fe^{3+}$ . A assimetria dos dubletes e a inhomogeneidade nas larguras de linha foi interpretada como provavelmente devido à simultânea distribuição de interações quadrupolares e deslocamentos isoméricos. Estas amostras foram também estudadas a baixa temperatura (4,2 K), tendo sido observado o desaparecimento do dublete de  $Fe^{3+}$  e aparecimento de uma fraca interação magnética alargada, evidenciando a presença de pequenas partículas de óxido de ferro. Uma característica geral dos espectros observados é o alargamento das linhas, variando de 0,7 mm/s - 1,3 mm/s, maior que as larguras normalmente observadas em sistemas cristalinos, e típicas da desordem topológica e química das vizinhanças do ferro nos estado vítreo. Uma diferença significativa foi encontrada entre as amostras Lipari e Teotihuacan, observando-se nesta última, uma proporção maior de  $Fe^{3+}$ . Deste trabalho (Chavez-Rivas, 1980) pode-se concluir que estas amostras de obsidianas naturais contêm íons de  $Fe^{2+}$  e  $Fe^{3+}$  em diferentes proporções, juntamente com pequenas partículas de óxido de ferro ( $Fe_3O_4$ ), cujo tamanho médio é maior na obsidiana de Teotihuacan. Em relação à coordenação dos íons de  $Fe^{2+}$  e  $Fe^{3+}$  é proposto com base na discussão de Coey (1974) e Kurkjian, (1970), que o valor do deslocamento isomérico do  $Fe^{3+}$  (0,20 mm/s) nas obsidianas estudadas, corresponde a um íon de  $Fe^{3+}$  em coordenação tetrahedral, talvez substituindo em  $SiO_4$  tetrahedral. No caso do  $Fe^{2+}$  os valores do deslocamento isomérico (0,96 - 1,04 mm/s) não dão uma clara indicação da coordenação, concluindo-se que nessa faixa de valores as duas coordenações podem se superpor. Da proporção dos estados de carga  $Fe^{2+}$  e  $Fe^{3+}$  e da presença de aglomerados de óxido de ferro, conclui-se que a obsidiana de Teotihuacan, na qual o  $Fe^{3+}$  é predominante, se formou em condições atmosféricas mais oxidantes que a obsidiana de Lipari. Esta diferença nos estados de oxidação do ferro em obsidianas, pode ser explicado pela dispersão do fluxo da lava durante a erupção, e eventualmente reoxidação do ferro por gases quentes e pela natureza do resfriamento.

Outra fonte de obsidianas, na área Mediterrânea, que foi também estudada por espectroscopia Mössbauer, é Monte Arci na Sardenha, local de notável atividade vulcânica na idade pleocênica. Este estudo visava comparar as obsidianas da Sardenha com as de Lipari (Aramu *et al.*, 1983). Os resultados mostraram a presença de dois sítios octahedrais diferentes, com diferentes deslocamentos iso-

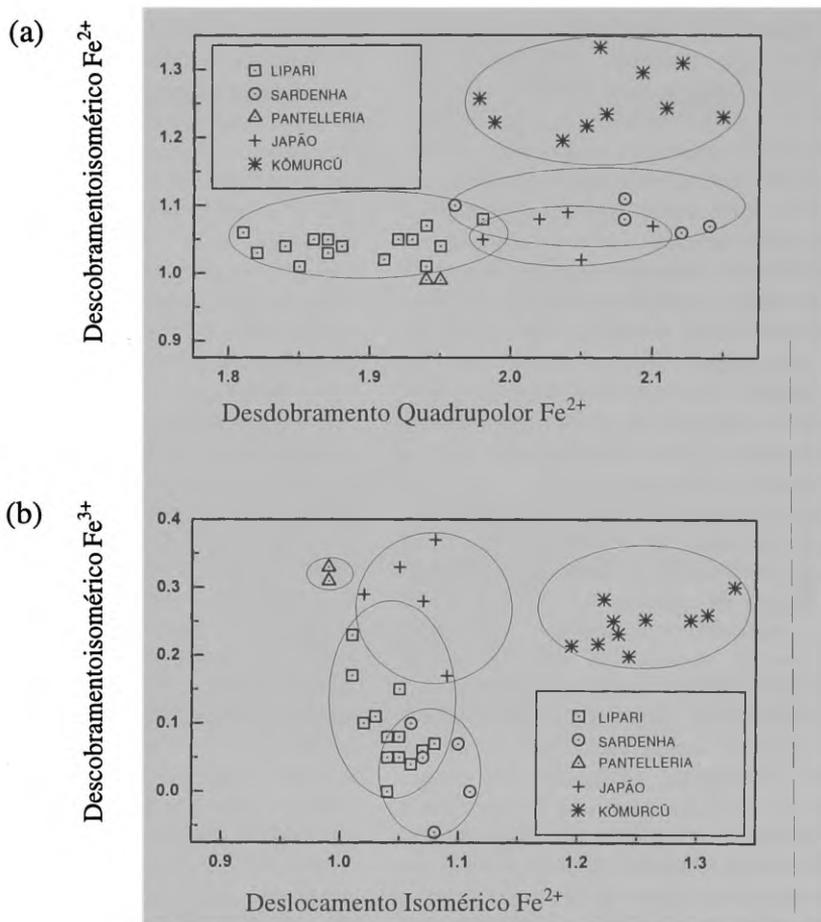


Fig. 12 — a) Correlação entre o deslocamento isomérico e desdobramento quadrupolar do  $Fe^{2+}$ ; b) Correlação entre o deslocamento isomérico do  $Fe^{3+}$  e do  $Fe^{2+}$ ; em amostras de diferentes origens: Lipari, Sardenha e Pantelleria (dados retirados de Longworth e Warren, 1979), Japão (dados retirados de Takeda et al., 1979), Kömürçü (amostras da Turquia medidas em nosso laboratório).

méricos e desdobramentos quadrupolares, como ocorre nas biotitas, onde o ferro encontra-se octahedralmente ligado a quatro oxigênios e dois íons de hidroxila, nas posições cis e trans. O conteúdo da biotita nas amostras de Monte Arci é alto o suficiente para inferir que todo o ferro encontra-se na fase biotita, sem contribuições significativas na fase vítrea. Estes resultados evidenciam uma clara diferença entre as obsidiana de Monte Arci e Lipari. Esta última, de fato, contém ferro apenas na fase vítrea. Esta diferença pode ser explicada por um resfriamento mais lento da obsidiana de Monte

Arci, que permitiu a formação de fases microcristalinas. De fato, a biotita é o primeiro mineral que cristaliza quando um magma ígneo, resfria. É portanto provável que durante este processo, o baixo conteúdo de ferro na obsidiana de Monte Arci tenha sido todo capturado pela rede de biotita.

Schmidbauer *et al.*, (1986) também utilizaram a espectroscopia Mössbauer no estudo de propriedades características de obsidiana de várias localidades da área Mediterrânea, sem muito sucesso, devido à baixa resolução de seus espectros e dificuldades para medidas a baixas temperaturas.

Como podemos observar dos trabalhos de espectroscopia Mössbauer, acima comentados, a maioria tentou utilizar apenas a relação  $Fe^{2+}/Fe^{3+}$  como critério para identificar grupos de obsidianas e sua procedência, sem muito sucesso. Mais recentemente, esforços vêm sendo investidos num programa interdisciplinar de estudos de proveniência de obsidianas da América Andina pré-hispânica, onde uma das técnicas principais que vem sendo utilizada com sucesso é a espectroscopia Mössbauer (Petrick *et al.*, Scorzelli *et al.* 1997). Nestes trabalhos, vem sendo proposto o grupamento de amostras usando além da relação  $Fe^{2+}/Fe^{3+}$  a correlação entre os parâmetros hiperfinos medidos por espectroscopia Mössbauer.

Foi possível observar, num conjunto de amostras de obsidianas de diferentes origens, uma correlação entre o deslocamento isomérico e o desdobramento quadrupolar de cada estado de oxidação do ferro, que permite separar grupos de amostras

pois, diferentes coordenações dão origem a regiões bem separadas, dependendo também da distorção do sítio (Burns R., 1994). Outra correlação que pode ser feita é entre o deslocamento isomérico do  $Fe^{3+}$  e  $Fe^{2+}$  que também possibilita o grupamento de conjuntos de obsidianas de diferentes procedências (Fig. 13).

Estes resultados ainda preliminares indicam que a espectroscopia Mössbauer associada a outras técnicas tradicionalmente empregadas em estudos de obsidianas (tais como PIXE, ICP e traços de fissão), permite uma abordagem efetiva da origem de artefatos de obsidiana.

#### Agradecimentos

Agradecemos à Université Joseph Fourier (G.P.) e ao Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas (CBPF/CNPq) pelo apoio financeiro. A O. Dorigel, L. Berlot-Gurlet e S. Petrick pelas frutíferas discussões e A.M. Netto pela revisão do texto.

POUPEAU, G.; SCORZELLI, R.B. Mössbauer spectroscopy and dating by fission traces in provenience studies of archaeomaterials: obsidian artefacts. *Rev. do Museu de Arqueologia e Etnologia*, São Paulo, Suplemento 2: 191-215, 1997.

**ABSTRACT:** Obsidian was one of the most widely used raw materials of the prehistoric lithic industry. It is present in many archaeological sites from volcanic provinces, but also in sites sometimes very far from any volcano. To look for the natural outcrop from where any particular archaeological obsidian was extracted is of prime importance to contribute to the knowledge of past trade networks and/or procurement strategies. Because of its physico-chemical and outcropping characteristics, obsidian is one of the preferred rocks for provenance studies. In this article, we describe briefly two physical methods presently used in obsidian sourcing, Mössbauer spectroscopy and fission track dating. A few examples and the research perspectives offered by these approaches are commented.

**UNITERMS:** Fission track dating — Mössbauer spectroscopy — Obsidian — Provenience studies.

POUPEAU, G.; SCORZELLI, R.B. Espectroscopia Mössbauer e datação por traços de fissão em estudos de proveniência de arqueomateriais: artefatos de obsidiana. *Rev. do Museu de Arqueologia e Etnologia*, São Paulo, Suplemento 2: 191-215, 1997.

### Referências bibliográficas

- ARAMU, F.; MAXIA, V.; SERCI, S.  
1983 Mössbauer study of Mount Arci (Sardinia) Obsidian. *Lettere al Nuovo Cimento* 36 (5): 102-104.
- ARIAS, C.; BERNARDES, C.; BIGAZZI, G.; BONADONNA, F. P.; CESAR, M. F.; HADLER NETO, J. C.; LATTES, C. M. G.; OLIVEIRA, J. X.; OSORIO ARAYA, A. M.; RADI, G.  
1986 Identificação de obsidianas com o método dos traços de fissão. *Ciência e Cultura*, 38: 285-308.
- ARONSON, J. L.; SCHMITT, T. J.; WALTER, R. C.; TAIEB, M.; TIERCELIN, J.-J.; JOHANSON, D. C.; NAESER, C. W.; NAIRN, A. E. M.  
1976 New geochronologic and paleomagnetic data from the hominid bearing Hadar Formation of Ethiopia. *Nature*, 267: 323-327.
- ASARO, F.; SALAZAR, E.; MICHEL, H. V.; BURGER, R. L.; STROSS, F. H.  
1994 Ecuadorian obsidian sources used for artifact production and methods for provenience assignments. *Latin American Antiquity*, 5: 257-277.
- BALESTRIERI, M. L.; BIGAZZI, G.; BOUSKA, V. J.; LABRIN, E.; HADLER, N. J. C.; KITADA, N.; OSORIO ARAYA, A. M.; POUPEAU, G.; WADATSUMI, K.; ZUÑEGA, A.  
1996 Potential glass age standards for fission-track dating: an overview. *Proc. International Workshop on Fission Track Dating*, Gent, Belgique, August 26-30, submitted.
- BANCROFT, G. M.  
1973 *Mössbauer spectroscopy*, Ed. J. Wiley, New York
- BART, J. C. J.; BURRIESCI, N.; CARIATI, F.; CAVALLARO, S.; GIORDANO, N. e PETRERA M.  
1982 Nature and distribution of iron in glasses: Mössbauer and EPR study of Lipari Pumice, *Bulletin de Minéralogie*, 105: 43-50
- BRAND, R. A.  
1987 Improving the validity of hyperfine field distributions from magnetic alloys, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B*, 28: 398-416.
- BELLOT-GURLET, L.; CALLIGARO, T.; DORIGHEL, O.; DRAN, J.-C.; POUPEAU, G.; SALOMON, J.  
1996 On the coupling of PIXE and fission track dating for obsidian sourcing. *Intern. Assoc. for Obsidian Studies Bull.*, 16: 4-7.
- BELLOT-GURLET, L.; DORIGHEL, O.; POUPEAU, G.; CALLIGARO, T.; DRAN, J.-C.; SALOMON, J.  
1997 PIXE, fission track dating and obsidian provenience in Colombia and Ecuador, *J. Archaeol. Sci.*, submitted.
- BERNARDES, C.; HADLER, J. C.; LATTES, C. M. G.; OSORIO ARAYA, A. M.; BIGAZZI, G.; BONADONNA, F. P.; CESAR, M. F.  
1986 Fission track dating of volcanic glass: experimental evidence for the validity of the size-correction method. *Revista de Física Aplicada e Instrumentação*, 1: 286-310.
- BIGAZZI, G.  
1981 The problem of the decay constant  $\lambda_f$  of  $^{238}\text{U}$ . *Nucl. Tracks*, 5: 35-44.
- BIGAZZI, G.; RADI, G.  
1996 Prehistoric exploitation of obsidian for tool-making in the Italian peninsula: A picture from a rich fission-track data-set. *Proc. XIIIth Intern. Congress of Prehistoric and Protohistoric Sciences*, Forlì, Italia, September 8-14, no prelo.
- BIGAZZI, G.; BONADONNA, F. P.; HADLER, N. J. C.  
1986 Contribution to statistics in fission track counting. *Nucl. Tracks*, 11: 123-136.
- BIGAZZI, G.; DOMPNIER, E.; HADLER NETTO, J.; POUPEAU, G.; VUILLEZE, E.  
1988 A reactor intercalibration for fission track dating and Uranium micromapping. *Nuclear Tracks and Radiation Measurements*, 15: 755-757.
- BIGAZZI, G.; HADLER, N. J. C.; IUNES, P. J.; OSORIO ARAYA, A. M.  
1991 Fission track  $D_f/D_i$  measurements in artificial glass under conditions free from fading and radiation. *Nucl. Instr. Methods*, B53: 67-70.
- BIGAZZI, G.; COLTRELLI, M.; HADLER NETO, J. C.; OSORIO ARAYA, A. M.; ODDONE, M.; SALAZAR, E.  
1992 Obsidian-bearing lava flows and pre-columbian artefacts from the Ecuadorian Andes; first multidisciplinary data. *J. South Amer. Earth Sci.*, 6: 21-32.
- BIGAZZI, G.; POUPEAU, G.; BELLOT-GURLET, L.; YEZINGILI, Z.  
1997 Provenance studies of obsidian artefacts in Anatolia using the fission-track dating method: an overview. M.-C. Cauvin, A. Gourgaud, B. Gratuze, J.-L. Poidevin et G. Poupeau (Eds.), *Synthèse sur l'obsidienne au Proche-Orient: du volcan à l'outil (Géologie, Géochimie, Datation, Archéologie)*, Oxford, Tempus Reparatum, no prelo.
- BINDER, D.; COURTIN, J.  
1994 Les obsidiennes du midi de la France, II: un point sur la circulation de l'obsidienne dans le domaine provençal. *Gallia Préhistoire*, 20: 310-322.
- BURGER, R. L.; ASARO, F.  
1977 Análisis de rasgo significativos en la obsidiana de los Andes centrales. *Revista del Museo Nacional*, Lima, Peru, 43: 281-325.
- BURGER, R. L.; ASARO, F.; MICHEL, H. V.; STROSS, F. H.; SALAZAR, E.  
1994 An initial consideration of obsidian procurement and exchange in prehispanic Ecuador. *Latin American Antiquity*, 5: 228-255.

POUPEAU, G.; SCORZELLI, R.B. Espectroscopia Mössbauer e datação por traços de fissão em estudos de proveniência de arqueomateriais: artefatos de obsidiana. *Rev. do Museu de Arqueologia e Etnologia*, São Paulo, Suplemento 2: 191-215, 1997.

- CANN, J. R.  
1983 Petrology of obsidian artefacts. D. R. C. Kempe e A. P. Harvey (Eds.), *The Petrology of Archaeological Artefacts*, Clarendon Press, Oxford: 227-255.
- CANN, J. R.; RENFREW, C.  
1964 The characterization of obsidian and its application to the Mediterranean region. *Proc. Prehistoric Society*, 30: 111-133.
- CHAVEZ-RIVAS, F.; RÉGNARD, J.R.; CHAPPERT J.  
1980 Mössbauer study of natural glasses: Lipari and Teotihuacan obsidians. *Journal de Physique Cl.* 41: 275-276.
- COEY, J.M.D.  
1974 Amorphous solids: A review of the applications of the Mössbauer Effect. *Journal de Physique C6*, 35: 89-105.
- CRISCI, G. M.; RICQ-DE-BOUARD, M.; LANZAFRAME, U.; DE FRANCESCO, A. M.  
1994 Les obsidiennes du midi de la France, I: nouvelle méthode d'analyse et provenance de l'ensemble des obsidiennes néolithiques du midi de la France. *Gallia Préhistoire*, 36: 299-309.
- COUSINS, D. R.; DHARMAWARDENA, K. G.  
1969 Use of Mössbauer spectroscopy in the study of ancient pottery. *Nature*, 223: 732-733.
- DORIGHEL, O.; POUPEAU, G.; BOUCHARD, J.-F.; LABRIN, E.  
1994 Datation par traces de fission et étude de provenance d'artefacts en obsidienne des sites archéologiques de La Tolita (Equateur) et Inguapi (Colombie). *Bull. Soc. Préhist. Fr.*, 91: 133-144.
- DORIGHEL, O.; BELLOT-GURLET, L.; POUPEAU, G.; BOUCHARD, J.-F.; WIDEMANN, F.  
1996 Premiers résultats sur la provenance des artefacts en obsidienne de quelques sites archéologiques côtiers de Colombie et d'Equateur. *Revue d'Archéométrie, Supplément*, 59-64.
- DORIGHEL, O.; POUPEAU, G.; LABRIN, E.; BELLOT-GURLET, L.  
1997 Fission track dating and provenience of prehistoric archaeological obsidian artefacts in Columbia and Ecuador. *Proc. Intern. Workshop on Fission Track Dating*, Gent, Belgique, August 26-30, submitted.
- DURRANI, I. R.; BULL, R. K.  
1987 *Solid State Nuclear Track Detection (Principles, Methods and Applications)*, Pergamon Press, Oxford, 304 p.
- ERICSON, J.E.; MAKISHIMA, J.D.; MACKENZIE, J.D.; BERGER, R.  
1975 Chemical and physical properties of obsidian: a naturally occurring glass. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 17: 129-142.
- FLEISCHER, R. L.; HART, H. R., Jr.  
1972 Fission track dating: techniques and problems. W. W. Bishop, D. A. Miller; S. Cole (Eds.), *Proc. Burg Wartenstein Conf. on Calibration of Hominid Evolution*, Scott Acad. Press, Edinburgh: 135-170.
- FLEISCHER R. L.; PRICE P. B.; WALKER R. M.  
1975 *Particle Tracks in Solids, Principles and Applications*. University of California Press, Berkeley, 604 p.
- FRAUENFELDER, H.  
(1992) *The Mössbauer effect*, Ed. Benjamin, New York.
- GANGAS, N. H. J.; KOSTIKAS, A.; SIMOPOULOS, A.; VOCOTOPOULOU, J.  
1971 Mössbauer spectroscopy of ancient Greek pottery. *Nature*, 229: 485-486.
- GIBB, T.C.  
(1976) *Principles of Mössbauer spectroscopy*, Ed. Chapman and Hall, London
- GRATUZE, B.  
1997 Les méthodes physiques de caractérisation de l'obsidienne. M.-C. Cauvin, A. Gourgaud, B. Gratuze, J.-L. Poidevin; G. Poupeau (Eds.), *Synthèse sur l'Obsidienne au Proche-Orient: du Volcan à l'Outil (Géologie, Géochimie, Datation, Archéologie)*, Oxford, Tempus Reparatum, no prelo
- GREENWOOD, N.N. and GIBB, T.C.  
1971 *Mössbauer spectroscopy*, Ed. Chapman and Hall, London.
- GUO SHILUN; LIU SHUNSHENG; SUN SHENGFEN; ZHANG FENG; ZHOU SHUHUA; HAO XIUHONG; HU RUIYING; MENG WU; ZHANG PENGFA; LIU JINFANG  
1990 Age and duration of Peking man site by fission track method. *15th Intern. Conf. on Particle Tracks in Solids*, Marburg, Abstract.
- HAWTHORNE, F.C.  
1994 Nuclear gama resonance (Mössbauer) spectroscopy, In: *Methods and Instrumentations*, Ed. Marfunin A.S., Springer Verlag, Berlin.
- HERZENBERG, C.L.  
1970 Mössbauer spectrometry as an instrumental technique for determinative mineralogy, *Mössbauer effect Methododology*. 5: 209-230.
- HURFORD, A. J.; WATKINS, R. T.  
1987 Fission-track age of the tuffs of the Buluk Member, Bakate formation, northern Kenya: a suitable fission-track age standard. *Chem. Geol. (Isotope Geosci. Section)*, 66: 209-216.
- HURFORD A. J.; GREEN P. F.  
1983 The zeta age calibration of fission track dating. *Isotope Geosci.*, 1: 285-317.
- KÜNDIG, W.; BÖMMEL, H.; CONSTABARIS, G.; LINDQUIST, R.H.  
1966 Some properties of supported small  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> particles determined with the Mössbauer effect. *Physical Review*, 142: 327-333.
- KURKJIAN, C.R.  
1970 Mössbauer spectroscopy in inorganic glasses, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 3: 157-194.

POUPEAU, G.; SCORZELLI, R.B. Espectroscopia Mössbauer e datação por traços de fissão em estudos de proveniência de arcuomateriais: artefatos de obsidiana. *Rev. do Museu de Arqueologia e Etnologia*, São Paulo, Suplemento 2: 191-215, 1997.

LONGWORTH, G.; WARREN, S. E.

1979 The application of Mössbauer spectroscopy to the characterization of western Mediterranean obsidian. *J. Archaeol. Sci.*, 6: 179-193.

MADDOCK, A.G.

1972 Mössbauer spectroscopy in mineralogy. *Mössbauer spectroscopy and its application*, Ed. Int. Atomic Energy Agency, Vienna: 329-347.

MILLER, D. S.; WAGNER, G. A.

(1981) Fission-track ages applied to obsidian artefacts from South America using the plateau-annealing and the track-size correction techniques. *Nuclear Tracks*, 5: 147-155.

MÖSSBAUER, R.L.

1958 Kernresonanzfluoreszenz von gammastrahlung in Ir, *Zeitschrift für Physik*, 151: 124-143;

PETRICK, S.; SCORZELLI, R. B.; ROSSI, A.; POUPEAU, G.; SEELENFREUND, A.

1997 Mössbauer spectroscopy: one clue for the deciphering of obsidian archaeological artefacts provenience? *Hyperfine Interaction Special Volume*, no prelo.

POLLMANN, H.-O.

1993 Homogenitätsuntersuchungen an Obsidien - Ein Beitrag zur erforschung prähistorischer und Äneolithikum. BAR International series 585, Oxford, Tempus Reparatum.

POUPEAU, G.; SABIL, N.; VILLA, I.; BIGAZZI, G.; VATIN-PERIGNON, N.; FLORES, P.; PEREIRA, P.; SALAS, G.; ARROYO, G.

1992 Fission-Track and K-Ar ages of "Macusanite" obsidian glasses. SE Peru. Geodynamic implications, *Tectonophysics*, 205: 295-305.

POUPEAU, G.; LABRIN, E.; SABIL, N.; BIGAZZI, G.; ARROYO, G.; VATIN-PERIGNON, N.

1993 Fission track dating of 15 Macusanite glass pebbles from the Macusani volcanic field, (SE Peru). *Nuclear Tracks and Radiation Measurements*, 21: 499-506.

POUPEAU, G.; DORIGHEL, O.; BELLOT-GURLET, L.; TORO, G.

1995 La datacion por huellas de fisión de vidrios naturales y artificiales. Aplicaciones en arqueología, *Revista Ingeominas (Colombia)*, 5: 37-58.

POUPEAU, G.; BELLOT-GURLET, L.; DORIGHEL, O.; CALLIGARO, T.; DRAN, J.-C.; SALOMON, J.

1996 PIXE et traces de fission: une approche des réseaux d'échanges de l'obsidienne dans l'aire andine préhispanique (Colombie, Equateur). *Compt. Rend. Acad. Sci. Paris*, 322, Série IIa: 443-450.

POUPEAU, G.; BIGAZZI, G.; BELLOT-GURLET, L.; DORIGHEL, O.

1997 Fission-track dating of obsidians and archaeology. M.-C. Cauvin, A. Gourgaud, B.

Gratuze, J.-L. Poidevin; G. Poupeau (Eds.), *Synthèse sur l'Obsidienne au Proche-Orient: du Volcan à l'Outil (Géologie, Géochimie, Datation, Archéologie)*, Oxford, Tempus Reparatum, no prelo.

PRICE P. B.; WALKER R. M.

1963 Fossil tracks of charged particles in mica and the age of minerals. *J. Geophys. Res.*, 68: 4847-4862.

RANDLE, K; BARFIELD, L. H.; BAGOLINI B.

1993 Recent italian obsidian analyses. *J. Archaeol. Sci.*, 20: 503-509.

REGNARD, J.; CHAVEZ-RIVAS, F. and CHAPPERT, J.

1981 Study of the oxidation states and magnetic properties of iron in volcanic glasses: Lipari and Teotihuacan obsidians. *Bulletin de Minéralogie*, 104: 204-210.

SALAZAR E.

1992 El intercambio de obsidiana en el Ecuador precolombino: perspectivas teorico-metodologicas. G. Politis (Ed.), *Arqueologia en America Latina Hoy*. Fondo de Promocion de la Cultura, Banco Popular, Bogota: 116-131.

SCHMIDBAUER, E.; MOSHEIM, E.; SEMIOSCHKINA, N.

1986 Magnetization and <sup>57</sup>Fe Mössbauer study of obsidians. *Physics and Chemistry of Minerals*, 13: 256-261.

STORZER, D.; WAGNER, G.

1969 Correction of thermally lowered fission track ages of tektites. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 10: 435-440.

STORZER, D.; POUPEAU, G.

1973 Ages-plateaux de minéraux et verres par la méthode des traces de fission. *Compt. Rend. Acad. Sci. Paris*, D276: 137-139.

SUZUKI M.

1970 Fission track dating and uranium content of obsidians. *J. Anthropol. Soc. Nippon*, 78: 50-58.

SUZUKI, M.

1973 Chronology of prehistoric human activity in Kanto, Japan, part I: framework for reconstructing prehistoric human activity in obsidian. *J. Fac. Sci. Tokyo Univ.*, IV: 241-318.

TAKEDA, M.; SATO, K.; SATO J. and TOMINAGA, T.

1979 Iron-57 Mössbauer study of naturally occurring glasses: Japanese obsidians, *Revue de Chimie Minérale*, 16: 400-409.

TYKOT, R. H.

1995 *Prehistoric trade in the western Mediterranean: the sources and distribution of sardinian obsidian*. Ph. D. thesis, Harvard University. Ann Arbor, University Microfilms.

1997 Mediterranean islands and multiple flows: the sources and exploitation of sardinian obsidian. M. S. Shackley (Ed.), *Method and Theory in*

POUPEAU, G.; SCORZELLI, R.B. Espectroscopia Mössbauer e datação por traços de fissão em estudos de proveniência de arqueomateriais: artefatos de obsidiana. *Rev. do Museu de Arqueologia e Etnologia*, São Paulo, Suplemento 2: 191-215, 1997.

*Archaeological Volcanic Glass Studies*,  
Plenum Publishing Corporation, no prelo.

TITE, M. S.

1972 *Methods of Physical Examination in Archaeology*. Seminar Press, London, 389 p.

WAGNER, G.

1978 Archaeological applications of fission track dating. *Nucl. Track Detection*, 2: 51-53.

WAGNER G.; VAN DEN HAUTE, A

(1992) *Fission track dating*. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 285 p.

WAGNER, U.; WAGNER, F.E.; RIEDERER, J.

1986 The use of Mössbauer spectroscopy in archaeometric studies. J.S. Olin.; M.J. Blackman (Eds.), *Proc. of the 1984 International Symposium on Archaeometry*, Washington D.C., Smithsonian Institution Press: 129-142.

WERTHEIM, G.K.

1964 *Mössbauer effect: Principles and applications*, Academic Press, New York.