

RESEARCH ARTICLE

**ANÁLISE ARQUEOMÉTRICA E IDENTIFICAÇÃO DE
PARÂMETROS DE QUEIMA DE CERÂMICAS DO SÍTIO
ARQUEOLÓGICO RIBEIRÃO CANOAS III, SÃO
GONÇALO DO ABAETÉ, MINAS GERAIS, BRASIL**

*Archaeometric Analysis and Identification of Firing
Parameters of Ceramics from the Ribeirão Canoas III
Archaeological Site, São Gonçalo do Abaeté,
Minas Gerais, Brazil*

**Luis Carlos Duarte Cavalcante,¹ Antonio Lucas Vitorino de Sousa,¹
Heralda Kelis Sousa Bezerra da Silva,¹ Marcelo Fagundes,²
José Domingos Fabris,³ José Domingos Ardisson⁴**

¹ Laboratório de Arqueometria e Arte Rupestre, Universidade Federal do Piauí (UFPI), Teresina, Piauí, Brasil

² Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri (UFVJM), Diamantina, Minas Gerais, Brasil

³ Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG), Belo Horizonte, Minas Gerais, Brasil

⁴ Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear (CDTN), Belo Horizonte, Minas Gerais, Brasil
(cavalcanteufpi@ufpi.edu.br)

RESUMO. Amostras representativas dos diferentes padrões de queima das cerâmicas do sítio arqueológico Ribeirão Canoas III, localizado em São Gonçalo do Abaeté, Minas Gerais, Brasil, foram investigadas por fluorescência de raios X por dispersão de energia (EDXRF), análise elementar por CHN, difratometria de raios X pelo método do pó e espectroscopia Mössbauer do ⁵⁷Fe nas geometrias de transmissão e de retroespalhamento de raios gama; exames físicos foram realizados sob estereomicroscópio e microscópio óptico. O teor de ferro nesses materiais cerâmicos, determinado por EDXRF, aqui expresso na forma de Fe₂O₃, é da ordem de 3,7 a 7,9 massa% e o teor de carbono, obtido por análise elementar CHN, é de ~0,7 a ~1,5 massa%. Os dados Mössbauer mostram que algumas espécies ferruginosas apresentam ordenamento magnético na temperatura de 25 K, revelando sextetos com linhas de ressonância muito alargadas, com campos magnéticos hiperfinos atribuíveis à hematita, sugerindo tamanho médio de partículas muito pequeno. Há também um sexteto com campo hiperfino próximo de 45 tesla, atribuível à goethita, e dois dupletos devidos a Fe³⁺ e Fe²⁺. Um ensaio com ímã de mão praticamente não atrai partículas das amostras em pó, indicando a ausência de espécies magnéticas. A pasta cerâmica contém ainda quartzo, muscovita, rutilo, anatásio e feldspato. Dos resultados assim obtidos, é possível traçar algumas características gerais desses materiais, como: (i) os teores de Fe²⁺ apontam que as peças foram queimadas em ambiente redutor; (ii) em um intervalo de temperatura não inferior a 525 °C, pela ausência de caulinita, e não superior a 700 °C, pela ocorrência de muscovita e pelos traços residuais de carbono; e (iii) em fogueira a céu aberto. Considerando-se que o campo magnético hiperfino de ~45 tesla, das amostras RCIII.006 e RCIII.027, seja de goethita magneticamente ordenada na temperatura de 25 K, com tamanho muito pequeno de partículas, que foi termicamente protegida durante a queima, presume-se que a cocção dessas peças cerâmicas tenha ocorrido em temperatura muito próxima de 525 °C.

PALAVRAS-CHAVE. Cerâmica arqueológica; espécies ferruginosas; ambiente de queima; temperatura de queima; espectroscopia Mössbauer; arqueometria.

Recibido: 30-9-2021. Aceptado: 9-10-2021. Publicado: 18-10-2021.

ABSTRACT. *Representative samples of different firing patterns of ceramics from the Ribeirão Canoas III archaeological site, located in São Gonçalo do Abaeté, Minas Gerais, Brazil, were investigated by energy dispersive X-ray fluorescence (EDXRF), CHN elemental analysis, powder X-ray diffractometry, and Mössbauer spectroscopy of ^{57}Fe in transmission and gamma-ray backscattering geometries; physical examinations were performed under stereomicroscope and optical microscope. The iron content in these ceramic materials, determined by EDXRF, here expressed as Fe_2O_3 , is of the order of 3.7 to 7.9 mass% and the carbon content, obtained by CHN elemental analysis, is ~0.7 to ~1.5 mass%. Mössbauer data show that some ferruginous species exhibit magnetic ordering at the 25 K temperature, revealing sextets with very wide resonance lines, with hyperfine magnetic fields attributable to hematite, suggesting very small average particle size. There is also a sextet with a hyperfine field near 45 tesla, attributable to goethite, and two doublets due to Fe^{3+} and Fe^{2+} . A hand magnet test does not attract almost any particles from the powdered samples, indicating the absence of magnetic species. The ceramic paste also contains quartz, muscovite, rutile, anatase and feldspar. From the results thus obtained, it is possible to trace some general characteristics of these materials, such as: (i) the Fe^{2+} contents indicate that the pieces were burned in a reducing environment; (ii) in a temperature range not lower than 525 °C, due to the absence of kaolinite, and not higher than 700 °C, due to the occurrence of muscovite and the residual traces of carbon; and (iii) in an open fire. Considering that the hyperfine magnetic field of ~45 tesla, of samples RCIII.006 and RCIII.027, is magnetically ordered goethite at the temperature of 25 K, with very small particle size, which was thermally protected during firing, the burning of these ceramic pieces is assumed to have occurred at a temperature very close to 525 °C.*

KEYWORDS. *Archaeological ceramic; ferruginous species; firing environment; firing temperature; Mössbauer spectroscopy; Archaeometry.*

INTRODUÇÃO

O sítio arqueológico Ribeirão Canoas III localiza-se na margem do córrego Ribeirão Canoas, no município de São Gonçalo do Abaeté, Minas Gerais, no alto vale do Rio São Francisco. As características gerais do conjunto artefactual cerâmico do sítio apontam-no como da Tradição Aratu-Sapucaí, mas artefatos tipicamente Tupiguarani também foram encontrados associados. Uma amostra datada por termoluminescência (TL) forneceu uma idade de 380 ± 50 anos antes do presente para o sítio, indicando uma cronologia posterior à chegada dos europeus ao território brasileiro (Fagundes *et al.* 2015).

Cerâmicas arqueológicas podem ser investigadas sob diversos pontos de vista, entre os quais a identificação (i) dos modos de produção das peças, (ii) de elementos decorativos, (iii) dos tipos de acabamento utilizados na finalização, (iv) dos elementos antiplásticos utilizados para obter a plasticidade desejada pelos fabricantes dos artefatos, (v) do ambiente (oxidante ou redutor) de cocção, da temperatura de queima.

Aspectos mais refinados, como as composições química e mineralógica, aspectos micromorfológicos e a natureza magnética, também fornecem informações importantes para um conhecimento mais aprofundado desses vestígios de atividade humana antiga. A espectroscopia Mössbauer é uma técnica analítica funda-

mental a ser considerada no processo investigativo desses materiais arqueológicos, pois possibilita um estudo detalhado das espécies ferruginosas neles contidas, focando, entre outros aspectos, na identificação do ambiente (oxidante ou redutor) de cocção dos artefatos (Wagner & Wagner 2004). A difratometria de raios X é outra poderosa ferramenta analítica igualmente indispensável na investigação dos padrões de queima desse tipo de amostras (Stanjek & Häusler 2004; Häusler 2004).

O objetivo primordial deste trabalho foi investigar amostras representativas do acervo cerâmico do sítio arqueológico Ribeirão Canoas III, mais especialmente pelo exame físico e análise químico-mineralógica dos fragmentos selecionados.

O interesse do exame físico detalhado focou na avaliação de aspectos como a técnica de manufatura das peças, a identificação de antiplásticos existentes na pasta cerâmica, o acabamento utilizado nas superfícies externa e interna, decoração dos artefatos, espessura das paredes das peças, existência ou não de coração negro no núcleo da parede cerâmica, em corte transversal. A análise arqueométrica centrou-se, além da composição químico-mineralógica, no acesso a parâmetros de queima desses artefatos, como ambiente (oxidante ou redutor) e temperatura de cocção, em especial pelo uso da espectroscopia Mössbauer do ^{57}Fe e da difratometria de raios X, respectivamente.



Figura 1. Detalhes da superfície externa, do núcleo da parede cerâmica e da superfície interna das amostras.

Entendendo um pouco sobre a queima de cerâmicas arqueológicas

O estudo de padrões de queima de cerâmicas arqueológicas é ainda um desafio investigativo para a comunidade científica, pois contempla uma teia complexa de questões que perpassam dos objetos de estudo em sua materialidade aos aspectos imateriais que estão por trás de tais objetos.

A arqueometria configura-se como uma estratégia experimental poderosa e pode revelar informações ineditadamente detalhadas sobre os padrões de queima desses artefatos de argila, contribuindo para uma síntese arqueológica mais completa sobre a história pregressa desses materiais cerâmicos, na medida em que utiliza as ciências da natureza, destacadamente a química e a física, na análise de materiais arqueológicos, entre os quais os cerâmicos (Cavalcante 2015). A literatura menciona três tipos possíveis de ambiente de cocção para

cerâmicas arqueológicas: redutor, neutro e oxidante, que estão diretamente relacionados ao teor de oxigênio disponível no local de queima e que de alguma forma se refletem na coloração final da pasta cerâmica: em queima oxidante a pasta é mais clara, tendendo para o vermelho, e em queima redutora a pasta é mais escura, variando entre tons de cinza ao preto (Machado 2006).

Canotilho (2003) cita as mulheres da Tanzânia e do Marrocos que ainda queimam as cerâmicas em fogueiras ao ar livre. No relato dessa autora consta que é cavada no terreno uma concavidade com cerca de 10 cm de profundidade, na qual colocam-se pequenos ramos de arbustos cobertos com esterco seco de mula, dispondo-se sobre essa camada base as peças a serem cozidas, umas sobre as outras e de modo a não ultrapassar os 70 cm de altura; finalmente as bocas das peças são vedadas com placas de esterco de mula, para então acender a fogueira em três ou quatro pontos. Canotilho (2003) menciona que o esterco serve como combustí-

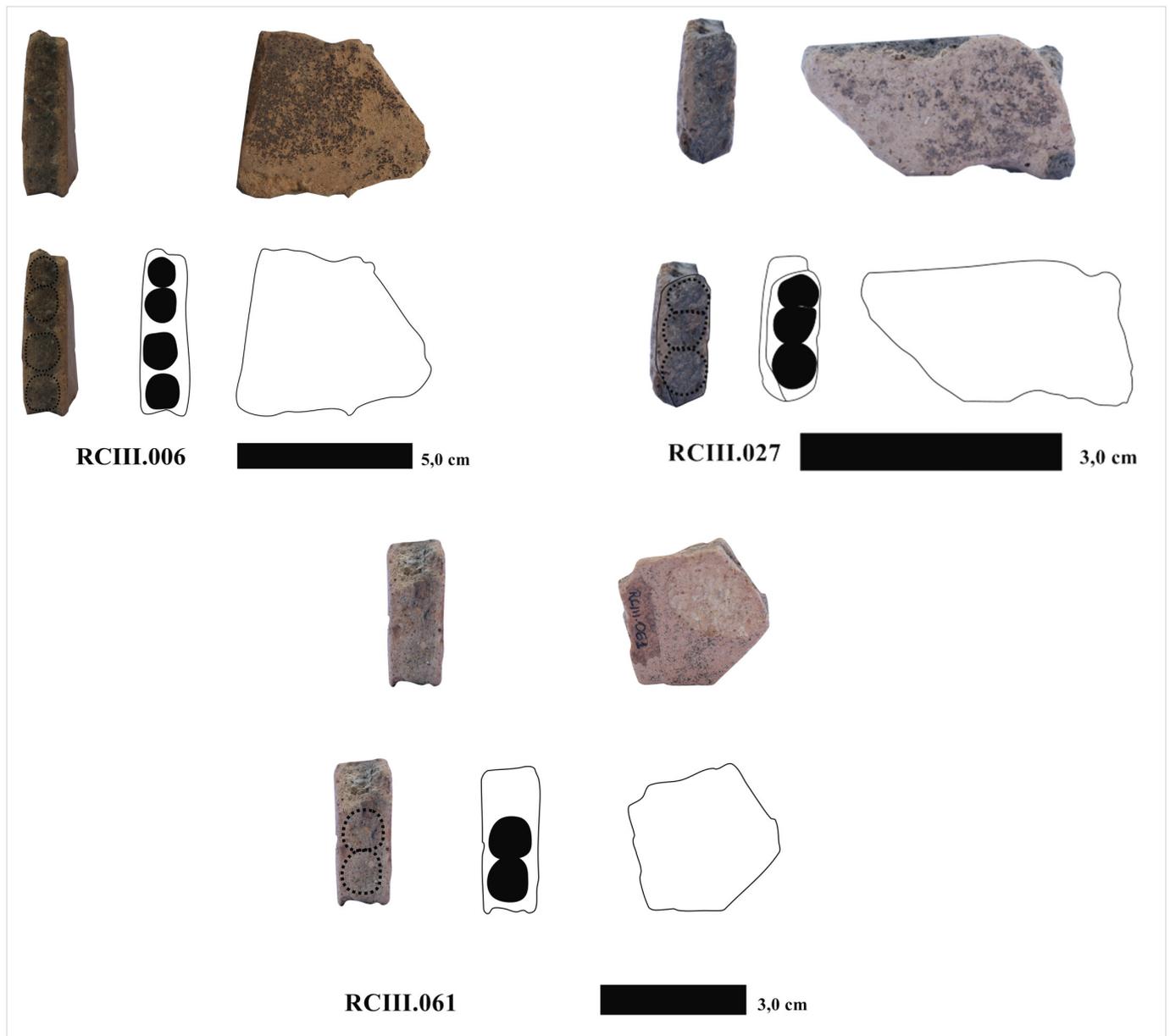


Figura 2. Imagens das amostras e desenhos esquemáticos evidenciando o modo de produção dos artefatos cerâmicos. As linhas tracejadas evidenciam os roletes nas imagens dos fragmentos em corte transversal. Edição: Daniel Ribeiro, 2018.

vel para uma queima lenta, embora o processo tenha duração de aproximadamente 60 min e atinja temperaturas próximas de 860 °C. Segundo essa mesma autora, muitas vezes os vasos a serem cozidos são previamente aquecidos, queimando-se dentro deles folhas secas.

É compreensível o mundo subjetivo da construção dos artefatos cerâmicos, assim como de outros tipos de materiais arqueológicos, envolvendo uma série de fatores para a sua produção, interpretados conjuntamente no que atualmente é denominado de *cadeia operatória*, uma expressão formulada por André Leroi-Gourhan, ou seja, os aspectos que vão desde a coleta da matéria-prima, passando pela fabricação, uso e descarte, inter-

ligando os aspectos culturais e simbólicos, o que atribui ao processo resultados dinâmicos e flexíveis, dificultando a interpretação pelo arqueólogo (Pelegrin *et al.* 1988).

Nunes (2009: 3) relata que para se realizar “o estudo da produção tecnológica de uma cerâmica, é necessário conhecer as técnicas de manufatura, técnicas decorativas, temperos utilizados, tratamento de superfície e temperatura de queima”. Esses tipos de abordagens, quando associados, podem alimentar vários questionamentos e perspectivas, que contribuem para melhorar técnicas metodológicas e possibilitam avanços significativos. Considerando a análise química, Canotilho (2003) esclarece que o tipo de forno, combustível, du-

ração, temperatura e matéria-prima argilosa influenciam para que ocorra uma queima do tipo oxidante, redutora ou neutra. Essa mesma autora menciona que os óxidos de ferro e de cobre geralmente são os mais afetados quando a queima é realizada em atmosfera redutora, em que o carbono é libertado a partir da utilização de combustíveis minerais e lenhosos (Canotilho 2003). Fato é que o conhecimento das características químicas e mineralógicas da argila e dos materiais cerâmicos dela obtidos é primordial para que se tenha acesso a parâmetros de queima tais como temperatura e atmosfera em que a cocção ocorreu.

Segundo menciona Canotilho (2003) o próprio padrão cromático da chama no interior do forno já pode ser utilizado como um bom indicativo do ambiente de queima dos materiais de argila: (a) chama azul e com som – indica a existência de uma atmosfera oxidante; (b) chama amarela e silenciosa – indica a existência de uma atmosfera redutora; (c) chama esverdeada e silenciosa – indica a existência de uma atmosfera neutra.

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Três amostras, RCIII.006, RCIII.027 e RCIII.061, representativas das cerâmicas arqueológicas do sítio Ribeirão Canoas III, São Gonçalo do Abaeté, Minas Gerais, foram cedidas pelo Dr. Marcelo Fagundes, coordenador do Laboratório de Arqueologia e Estudo da Paisagem (LAEP) da Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri (UFVJM), para investigação neste trabalho.

O procedimento de preparação de alíquotas para as medidas experimentais constou da pulverização de porções da superfície externa, núcleo e superfície interna de cada uma das amostras, realizada com almofariz e pistilo de ágata.

No Laboratório de Arqueometria e Arte Rupestre da Universidade Federal do Piauí foram realizados os exames sob estereomicroscópio e microscópio óptico digital, além de análises usando espectroscopia Mössbauer do ^{57}Fe em geometria de retroespalhamento de raios gama 14,4 keV. Medidas de fluorescência de raios X por dispersão de energia (EDXRF) e espectroscopia Mössbauer do ^{57}Fe em geometria de transmissão de raios gama foram realizadas no Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear (CDTN), em Belo Horizonte, Minas Gerais. Análises por difratometria de raios X (DRX) pelo método do pó foram realizadas no Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear (CDTN)

e no Laboratório Interdisciplinar de Materiais Avançados (LIMAv) da Universidade Federal do Piauí. A quantificação de carbono foi realizada por análise elementar por CHN na Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri (UFVJM), em Diamantina, Minas Gerais.

Os exames sob estereomicroscópio foram efetuados em um equipamento *Zeiss Stemi 2000-C*, com capacidade de aumento de até 50 \times , e com um microscópio óptico *USB ProScope™ HR CSI*, com recursos de ampliação de imagens de até 400 \times . O interesse dos exames físicos centrou-se na descrição detalhada das amostras, com foco na avaliação de aspectos como a técnica de manufatura das peças, a identificação de antiplásticos existentes na pasta cerâmica, o acabamento utilizado nas superfícies externa e interna, a decoração dos artefatos, a espessura das paredes das peças, a existência ou não de coração negro no núcleo da parede cerâmica, em corte transversal.

A determinação da composição química elementar das amostras por EDXRF foi realizada em um espectrômetro *Shimadzu EDX-720*, sob vácuo de 40 Pa e usando um colimador de 10 mm.

Os dados de carbono foram coletados em um analisador elementar *LECO TruSpec Micro*. Utilizou-se um padrão *CHN Soil LECO* com teor de carbono de $2,35 \pm 0,07\%$, de nitrogênio de $0,183 \pm 0,010\%$ e de enxofre de $0,028 \pm 0,002\%$.

As fases cristalinas das amostras foram investigadas por difratometria de raios X utilizando-se um difratômetro *Rigaku*, modelo *D/Max Ultima Plus*, com tubo de cobre ($\lambda = 1,541838 \text{ \AA}$), tensão de 40 kV e corrente de 30 mA. As varreduras foram feitas no intervalo de 4 a 80° (2θ), com velocidade de 1° (2θ) min^{-1} . Medidas também foram realizadas em um difratômetro *Shimadzu*, modelo *XRD-6000*, usando um tubo de radiação de cobre, tensão de 40 kV e corrente de 30 mA. As varreduras foram feitas no intervalo de 5 a 70° (2θ), com velocidade de 1° (2θ) min^{-1} . Nos dois espectrômetros as medidas experimentais foram realizadas usando o silício como um padrão externo. A identificação das fases foi efetuada comparativamente em relação a fichas cristalográficas JCPDS (1980).

As espécies ferruginosas foram investigadas por espectroscopia Mössbauer do ^{57}Fe usando um espectrômetro miniaturizado *MIMOS II* (Klingelhöfer *et al.* 2004; Lage *et al.* 2016) em geometria de retroespalhamento de raios gama de 14,4 keV, com aceleração constante de uma fonte de ^{57}Co em matriz de Rh, $\sim 6 \text{ mCi}$ de atividade e as amostras na temperatura ambiente,

~298 K. Medidas experimentais com as amostras em 25 K foram efetuadas em um espectrômetro convencional em geometria de transmissão de raios gama, com aceleração constante de uma fonte de ^{57}Co em matriz de Rh e ~100 mCi de atividade. Os deslocamentos isoméricos foram corrigidos em relação ao αFe na temperatura ambiente, padrão também usado para a calibração da escala de velocidade Doppler. Os dados coletados foram ajustados por um algoritmo pelo método dos mínimos quadrados, utilizando o programa de computador *WinNormosTM for IgorTM Pro 6.1*.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

As amostras RCIII.006, RCIII.027 e RCIII.061 (Figura 1) foram fotografadas com o intuito de evidenciar aspectos morfológicos e detalhes das superfícies externa e interna, bem como do núcleo da parede cerâmica. Os fragmentos investigados têm dimensões variadas: ~3,9 a ~7,3 cm de comprimento, ~3,4 a ~4,9 cm de largura e ~0,8 a ~1,6 cm de espessura.

Os exames físicos sob estereomicroscópio e microscópio óptico possibilitaram observar que o modo de produção dos artefatos cerâmicos é tipicamente acordelado¹ (Figura 2). O acabamento das superfícies externa e interna dos cacos cerâmicos é alisado e nenhum elemento decorativo – como pintura, engobo, inciso, escovado ou outro – foi identificado.

A pasta cerâmica contém grãos de quartzo com diferentes tamanhos e outros elementos não plásticos, que podem ter sido adicionados ou não na preparação da massa argilosa precursora. Cacos cerâmicos moídos foram identificados nas três peças como tempero acrescentado à pasta de argila. Ambas as superfícies dos fragmentos investigados têm cor amarelada e as três peças apresentam coração negro no núcleo da parede do artefato em corte transversal.

A composição química elementar das amostras (Tabela 1), conforme determinada por EDXRF, expressa em proporção em massa, na forma do óxido mais co-

mun do elemento correspondente, permite inferir uma composição dominada por minerais silicatados ricos em alumínio, ferro, potássio e titânio. O teor de ferro, aqui expresso como Fe_2O_3 , nesses materiais cerâmicos arqueológicos é de ~3,7 a ~7,9 massa%.

A proporção de carbono, como obtida por análise elementar por CHN, para a amostra RCIII.027, é 1,51(3) massa% na superfície externa, 1,16(4) massa% no núcleo da parede cerâmica em corte transversal e 1,38(9) massa% na superfície interna. Os valores correspondentes para a RCIII.006 são 0,99(8) massa% na superfície externa, 0,66(7) massa% no núcleo e 0,72(7) massa% na superfície interna.

De modo geral, os teores desse elemento químico variam de ~0,7 a ~1,5 massa%, sendo relativamente maiores nas superfícies do que no núcleo da parede cerâmica, um indicativo de que as partículas orgânicas residuais ainda estavam migrando do interior para o exterior da parede dos vasilhames.

Os perfis difratométricos das amostras RCIII.027 e RCIII.061 (Figura 3) evidenciaram reflexões de Bragg características de quartzo (SiO_2 ; ficha JCPDS # 46-1045), muscovita ($\text{KAl}_2\text{Si}_3\text{AlO}_{10}(\text{OH})_2$; ficha # 7-25), rutilo (TiO_2 ; ficha # 21-1276), anatásio (TiO_2 ; ficha # 21-1272) e feldspato.

Os dados Mössbauer (espectros nas figuras 4 e 5 e parâmetros hiperfinos correspondentes na Tabela 2) mostram que algumas espécies ferruginosas apresentam ordenamento magnético na temperatura de 25 K, revelando sextetos com linhas de ressonância muito alargadas, com campos magnéticos hiperfinos atribuíveis à hematita (fórmula ideal: $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$) (Cornell & Schwertmann 2003; Cavalcante *et al.* 2017), sugerindo que esse óxido de ferro tem tamanho médio de partículas muito pequeno. Há também um sexteto com campo hiperfino próximo de 45 tesla, que pode ser atribuído à goethita (αFeOOH).

Um ensaio com um pequeno ímã permanente de mão praticamente não atrai partículas das amostras em pó, indicando a ausência de espécies magnéticas nesses materiais. Há ainda dois dupletos atribuíveis a Fe^{3+} e Fe^{2+} , espécies químicas que podem ser utilizadas para avaliar o ambiente (oxidante ou redutor) de queima das peças cerâmicas (Wagner & Wagner 2004; Cavalcante *et al.* 2019). Dos resultados obtidos é possível verificar que há um gradiente de distribuição dessas espécies ao longo da espessura da parede dos artefatos.

Considerando o conjunto de dados aqui apresentados, obtidos dos exames físicos e das análises arqueométricas dos fragmentos cerâmicos representativos dos

¹ Esse modo de produção de peças cerâmicas baseia-se na fabricação de roletes de argila, que são sobrepostos de forma espiralada, podendo o vasilhame ser confeccionado unicamente por roletes, ou ainda que os roletes sejam utilizados apenas para iniciar a confecção da peça, sobre uma base plana produzida com bolo de argila (Shepard 1956; Chmyz 1976). Shepard (1956) e Chmyz (1976) reportam que o modo de produção acordelado pode ser associado com outros, como o modelado e o torneado, por exemplo.

Tabela 1. Composição química elementar, determinada por EDXRF, expressa em proporção em massa, na forma do óxido mais comum do elemento correspondente.

	Teor de óxidos/massa%								
	RCIII.027			RCIII.006			RCIII.061		
	Sup. externa	Núcleo	Sup. interna	Sup. externa	Núcleo	Sup. interna	Sup. externa	Núcleo	Sup. interna
Fe ₂ O ₃	7,195(7)	7,880(8)	6,932(8)	5,916(7)	4,931(6)	5,471(7)	4,447(5)	4,149(5)	3,676(4)
SiO ₂	58,68(8)	57,85(8)	62,07(8)	64,60(8)	64,40(8)	65,04(8)	64,58(9)	64,88(9)	68,57(9)
Al ₂ O ₃	28,6(1)	28,61(9)	24,22(9)	24,72(9)	25,91(9)	24,91(9)	27,4(6)	27,57(9)	24,47(9)
SO ₃	0,406(7)	0,603(8)	0,787(9)	0,560(8)	0,518(7)	0,578(8)	0,33(1)	0,38(1)	0,39(1)
P ₂ O ₅	0,38(1)	0,35(1)		0,34(1)		0,15(1)			
K ₂ O	3,23(1)	3,24(1)	3,32(1)	2,497(9)	2,263(8)	2,382(8)	1,959(8)	1,883(8)	1,871(7)
TiO ₂	1,157(6)	1,091(6)	1,078(7)	1,297(7)	1,190(6)	1,338(6)	0,864(5)	0,839(5)	0,957(4)
MnO	0,258(2)	0,263(2)	0,217(2)	0,023(1)	0,012(1)	0,033(1)	0,034(1)	0,023(1)	0,028(1)
V ₂ O ₅	0,042(2)	0,053(3)	0,046(3)		0,041(3)	0,045(3)			
Cr ₂ O ₃	0,020(1)	0,022(1)	0,016(2)		0,018(1)	0,015(1)	0,013(1)		0,011(1)
ZrO ₂			0,027(1)	0,027(1)	0,031(1)	0,023(1)	0,018(1)	0,018(1)	0,010(1)
Y ₂ O ₃	0,001(1)	0,003(1)	0,004(1)	0,003(1)	0,003(1)	0,003(1)	0,002(1)	0,001(1)	0,001(1)
SrO		0,004(1)	0,004(1)						
Rb ₂ O	0,006(1)	0,010(1)	0,012(1)	0,008(1)	0,007(1)	0,007(1)	0,005(1)	0,005(1)	0,003(1)
ZnO	0,010(1)	0,012(1)	0,010(1)	0,007(1)	0,007(1)	0,008(1)	0,006(1)	0,006(1)	0,004(1)
MgO			1,24(6)		0,67(5)				
NiO	0,008(1)	0,008(1)	0,014(1)						
BaO							0,29(1)	0,24(1)	
Tm ₂ O ₃							0,061(3)		
CuO								0,005(1)	0,005(1)

Os números entre parênteses são incertezas sobre o último dígito significativo, como fornecido pelo espectrômetro.

diferentes padrões de queima dos artefatos do sítio Ribeirão Canoas III, é possível traçar algumas características gerais desses materiais, como: (i) os teores de Fe²⁺ e de Fe³⁺ apontam que os vasilhames foram queimados em atmosfera dinâmica; (ii) em um intervalo de temperatura não inferior a 525 °C, pela ausência de caulinita (Rice 1987), e não superior a 700 °C, pela ocorrência de muscovita (Brett *et al.* 1970) e pelos traços residuais de carbono; e (iii) em fogueira a céu aberto.

Para o intervalo de temperatura, entre 525 e 700 °C, uma goethita bem cristalizada e sem impurezas já teria

sofrido completa desidroxilação, iniciada em ~300 °C, transformando-se integralmente em hematita.

Entretanto, para uma goethita com baixa cristalinidade, contendo substituição isomórfica do ferro por outros cátions, além de impurezas químicas, como os dados experimentais deste trabalho sugerem, a faixa de temperatura de desidroxilação pode se estender por uma ampla faixa. Atribui-se, pois, o campo magnético hiperfino de ~45 tesla, das amostras RCCIII.006 e RCIII.027, à goethita magneticamente ordenada na temperatura de 25 K, com tamanho muito pequeno de

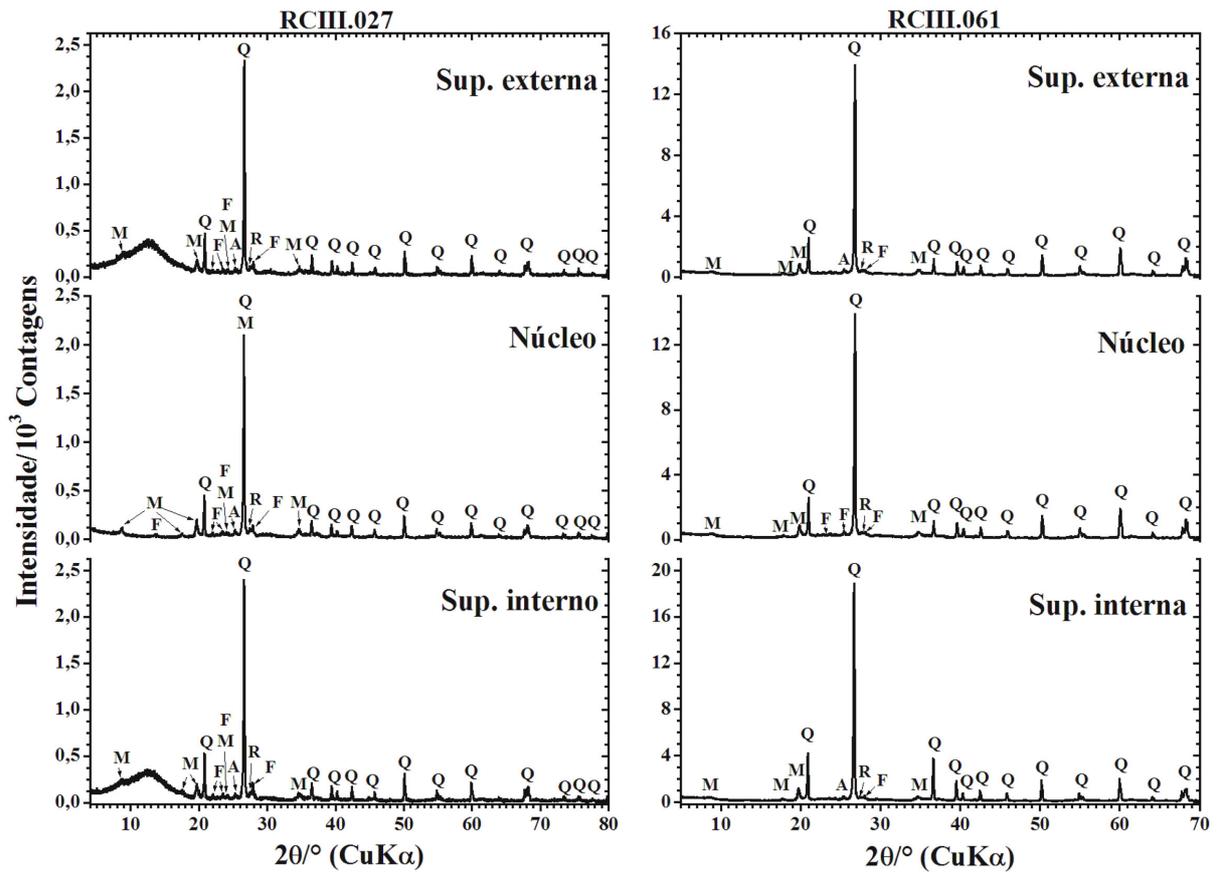


Figura 3. Padrões de DRX para as amostras RCIII.027 e RCIII.061.
 Q = quartzo, M = muscovita, F = feldspato, R = rutilo, A = anatásio.

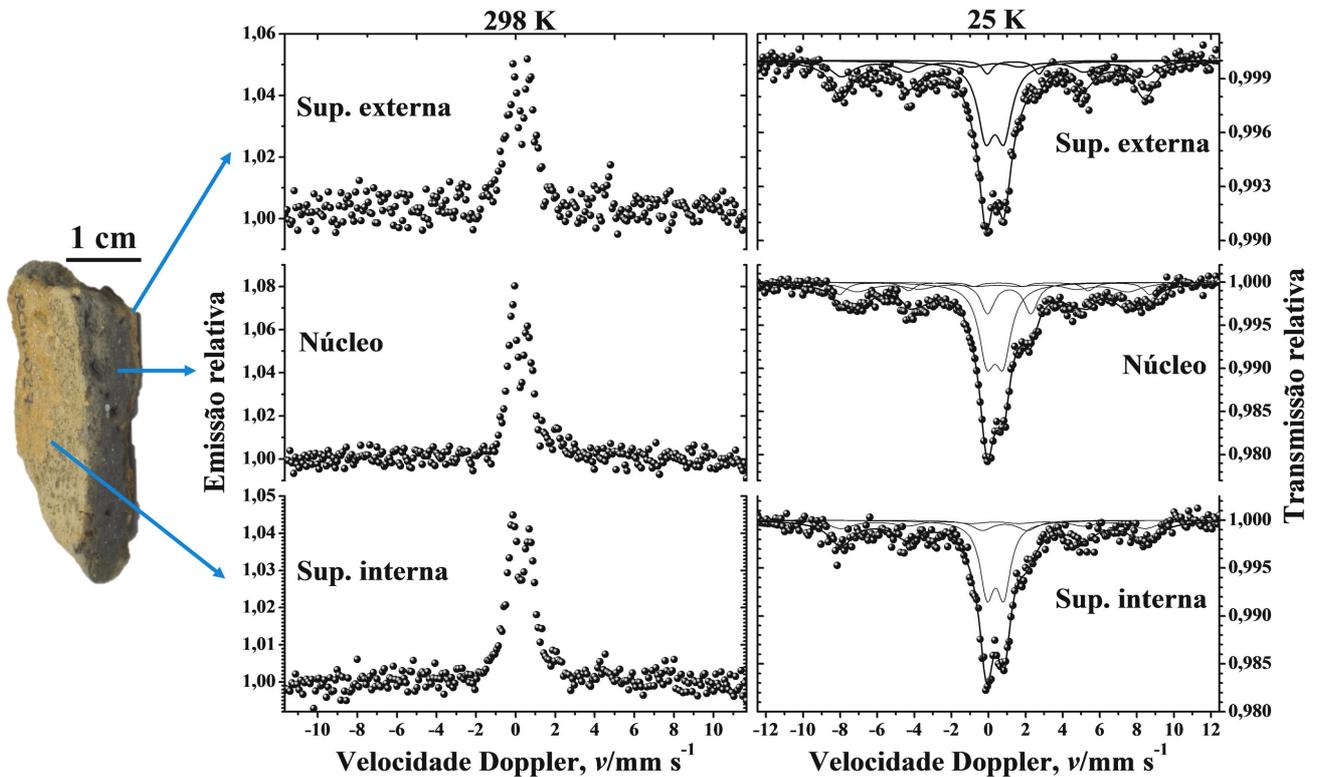


Figura 4. Espectros Mössbauer para a amostra RCIII.027 obtidos por retroespalhamento (298 K) e transmissão (25 K) de raios gama de 14,4 keV.

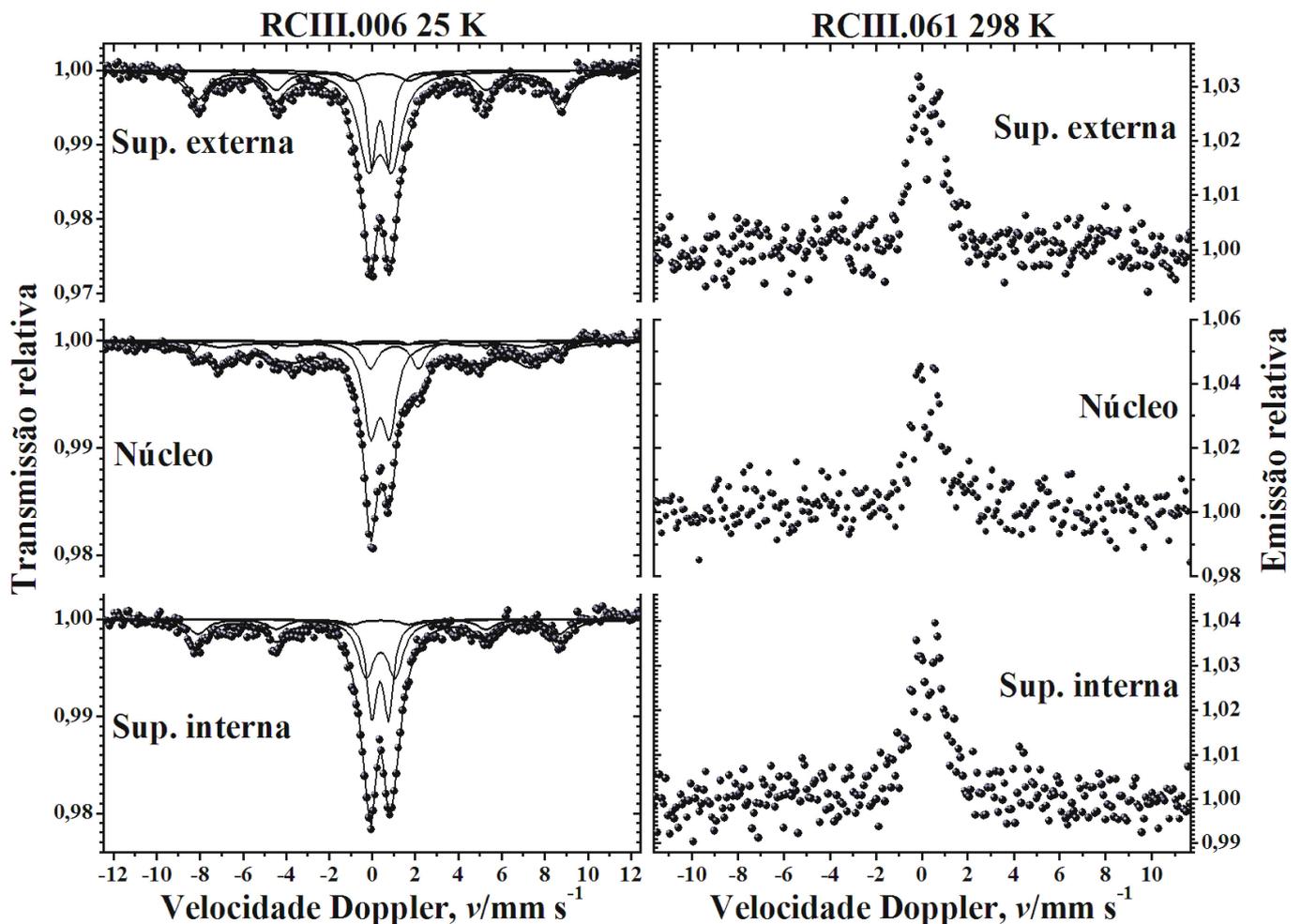


Figura 5. Espectros Mössbauer para a amostra RCIII.006 obtidos por transmissão (25 K) e para a amostra RCIII.061 por retroespalhamento (298 K) de raios gama de 14,4 keV.

partículas, que foi termicamente protegida durante a queima, e presume-se que a cocção dessas peças cerâmicas tenha ocorrido em temperatura muito próxima de 525 °C.

CONCLUSÃO

Os exames físicos de três fragmentos cerâmicos representativos dos diferentes padrões de queima dos artefatos do sítio Ribeirão Canoas III apontaram que o modo de produção desses materiais é tipicamente o acordelado e que o alisado foi o tipo de acabamento dado às superfícies externa e interna das peças.

Cacos cerâmicos moídos foram identificados como tempero acrescentado à pasta de argila precursora e coração negro foi encontrado no núcleo da parede de todos os artefatos em corte transversal.

Encontrou-se que a pasta cerâmica contém os minerais quartzo, muscovita, feldspato, rutilo, anatásio e

hematita. Dos resultados obtidos, é possível traçar algumas características gerais desses materiais, como: (i) os teores de Fe^{2+} e de Fe^{3+} apontam que os vasilhames foram queimados em atmosfera dinâmica; (ii) em um intervalo de temperatura não inferior a 525 °C, pela ausência de caulinita, e não superior a 700 °C, pela ocorrência de muscovita e pelos traços residuais de carbono; e (iii) em fogueira a céu aberto.

Considerando-se que o campo magnético hiperfino de ~45 tesla, das amostras RCIII.006 e RCIII.027, seja de goethita magneticamente ordenada na temperatura de 25 K, com tamanho muito pequeno de partículas, que foi termicamente protegida durante a queima, presume-se que a cocção das peças cerâmicas tenha ocorrido em temperatura muito próxima de 525 °C.

A espectroscopia Mössbauer mostra-se uma técnica analítica central na investigação de padrões de queima de cerâmicas arqueológicas e deve ser idealmente uma ferramenta considerada na caracterização arqueométrica desse tipo de material do patrimônio cultural brasileiro.

Tabela 2. Parâmetros hiperfinos do ajuste numérico dos espectros Mössbauer do ^{57}Fe obtidos com as amostras em 25 K.

Amostra	Sítio do Fe	$\delta/\text{mm s}^{-1}$	$2\varepsilon, \Delta/\text{mm s}^{-1}$	$\Gamma/\text{mm s}^{-1}$	B_{hf}/T	AR/%
RCIIL.006 Sup. externa	Fe^{3+}	0,47(1)	0,77(5)	0,5(2)		10,8(9)
	Fe^{3+}	0,46(1)	1,1(2)	1,09(8)		53,8(9)
	$\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$	0,47(2)	-0,07(4)	1,09(6)	52,14(4)	35,4(2)
RCIIL.006 Núcleo	Fe^{3+}	0,5(6)	0,9(9)	0,78(3)		43,1(1)
	Fe^{2+}	1,1(9)	2,2(9)	0,78(6)		13,9(1)
	$\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$	0,38(4)	-0,20*	0,4(1)	52,4(3)	3,7(1)
	αFeOOH	0,40(4)	-0,28*	2,0(1)	44,4(3)	39,3(2)
RCIIL.006 Sup. interna	Fe^{3+}	0,47(1)	0,77(5)	0,5(1)		27,5(1)
	Fe^{3+}	0,49(1)	1,3(1)	0,90(6)		43,3(8)
	$\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$	0,45(2)	-0,11(5)	0,99(7)	52,0(2)	29,2(1)
RCIIL.027 Sup. externa	Fe^{3+}	0,44(2)	0,99(4)	1,06(5)		54,4(1)
	Fe^{2+}	1,4(2)	2,8(3)	0,6(3)		3,4(1)
	$\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$	0,44(4)	-0,15(7)	1,4(1)	50,7(3)	42,2(2)
RCIIL.027 Núcleo	Fe^{3+}	0,45(4)	0,87(9)	1,05(6)		43,3(1)
	Fe^{2+}	1,2(1)	2,3(2)	0,88(9)		13,6(1)
	$\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$	0,54(4)	-0,20*	0,8(2)	51,8(4)	8,9(3)
	αFeOOH	0,45(4)	-0,28*	1,8(2)	45,3(6)	34,2(4)
RCIIL.027 Sup. interna	Fe^{3+}	0,47(2)	0,90(3)	0,89(5)		48,3(1)
	Fe^{2+}	0,98(9)	2,4(2)	1,3(2)		14,4(2)
	$\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$	0,40(5)	-0,12(4)	1,6(2)	50,8(3)	37,3(3)

δ = deslocamento isomérico relativo ao αFe ; 2ε = deslocamento quadrupolar; Δ = desdobramento quadrupolar; Γ = largura de linha à meia altura; B_{hf} = campo magnético hiperfino; AR = área subspectral relativa.

* Parâmetro fixado durante o ajuste não-linear pelo método dos mínimos quadrados. Os números entre parênteses são incertezas representadas sobre o último algarismo significativo do valor correspondente, estimadas para cada parâmetro, como resultado do ajuste de funções lorentzianas aos dados das linhas de ressonância, por algoritmo não-linear de minimização da soma dos quadrados dos desvios experimentais.

Agradecimentos

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelas bolsas de Produtividade em Pesquisa concedidas a LCDC (Processo # 315709/2020-0) e JDF (Processo # 304958/2017-4) e pela bolsa de Iniciação Científica concedida a ALVS (Processo # 138742/2017-0), à Financiadora de Estu-

dos e Projetos (FINEP; Chamada Pública MCT/FINEP/CT-INFRA – PROINFRA 01/2009, Referência # 0813/10). Os autores também agradecem ao Sr. Luiz Carlos da Silva (CDTN) pelas medidas de EDXRF, ao Sr. João Batista Santos Barbosa (CDTN) e ao Sr. Luciano Clécio Brandão Lima (LIMAv/UFPI) pelas análises de DRX, e ao Sr. Abraão José Silva Viana (UFVJM) pelas medidas de CHN.

REFERÊNCIAS

- BRETT, N. H.; K. J. D. MACKENZIE; J. H. SHARP. 1970. The thermal decomposition of hydrous layer silicates and their related hydroxides. *Quarterly Reviews, Chemical Society* 24: 185-207.
- CANOTILHO, M. H. P. C. 2003. *Processos de cozedura em cerâmica*. Bragança: Instituto Politécnico de Bragança.
- CAVALCANTE, L. C. D. 2015. Arqueometria em sítios de arte rupestre da região arqueológica de Piripiri, Piauí, Brasil. *Cadernos do CEOM* 28, 43: 7-19.
- CAVALCANTE, L. C. D.; H. K. S. B. SILVA; J. D. FABRIS; J. D. ARDISSON. 2017. Red and yellow ochres from the archaeological site Pedra do Cantagalo I, in Piripiri, Piauí, Brazil. *Hyperfine Interactions* 238: 22.
- CAVALCANTE, L. C. D.; J. W. L. SOUSA; H. K. S. B. SILVA. 2019. Análise químico-mineralógica e parâmetros de queima de cerâmicas do sítio arqueológico Entrada do Caminho da Caiçara, Brasil. *Arqueologia Iberoamericana* 43: 20-34.
- CHMYZ, I. 1976. Terminologia arqueológica brasileira para a cerâmica. 2.^a ed. *Cadernos de Arqueologia* 1: 119-148.
- CORNELL, R. M.; U. SCHWERTMANN. 2003. *The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses*. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.
- FAGUNDES, M.; L. A. SILVA; I. M. S. CORDEIRO; A. M. BANDEIRA. 2015. Conjuntos líticos de horticultores ceramistas associados à tradição Aratu-Sapucaí: estudo de caso dos sítios Mato Seco e Canoas, médio vale do São Francisco, Minas Gerais. *Revista Tarairiú* 1, 9: 7-40.
- HÄUSLER, W. 2004. Firing of clays studied by X-ray diffraction and Mössbauer spectroscopy. *Hyperfine Interactions* 154: 121-141.
- JCPDS (JOINT COMMITTEE ON POWDER DIFFRACTION STANDARDS). 1980. *Mineral Powder Diffraction Files Data Book*. Pennsylvania: Swarthmore.
- KLINGELHÖFER, G. ET ALII. 2004. Jarosite and hematite at Meridiani Planum from Opportunity's Mössbauer spectrometer. *Science* 306, 5702: 1740-1745.
- LAGE, M. C. S. M.; L. C. D. CAVALCANTE; G. KLINGELHÖFER; J. D. FABRIS. 2016. *In-situ* ⁵⁷Fe Mössbauer characterization of iron oxides in pigments of a rupestrian painting from the Serra da Capivara National Park, in Brazil, with the backscattering Mössbauer spectrometer MIMOS II. *Hyperfine Interactions* 237: 49.
- MACHADO, J. S. 2006. O potencial interpretativo das análises tecnológicas: um exemplo amazônico. *Revista do Museu de Arqueologia e Etnologia* 15-16: 87-111.
- NUNES, K. P. 2009. *Estudos arqueométricos do sítio arqueológico Hatahara*. Dissertação de Mestrado, Ciências – Tecnologia Nuclear. São Paulo: Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares.
- PELEGRIN, J.; C. KARLIN; P. BODU. 1988. «Chaînes opératoires»: un outil pour le préhistorien. In *Technologie préhistorique. Notes et Monographies Techniques* 25, pp. 55-62. Paris: Éditions du CNRS.
- RICE, P. M. 1987. *Pottery Analysis: A Source Book*. Chicago: University of Chicago Press.
- SHEPARD, A. O. 1956. *Ceramics for the Archaeologist*. Washington, D. C.: Carnegie Institution of Washington.
- STANJEK, H.; W. HÄUSLER. 2004. Basics of X-ray Diffraction. *Hyperfine Interactions* 154: 107-119.
- WAGNER, F. E.; U. WAGNER. 2004. Mössbauer spectra of clays and ceramics. *Hyperfine Interactions* 154: 35-82.