

ESTUDO DOS ELEMENTOS TRAÇO NAS CERÂMICAS DO SÍTIO ARQUEOLÓGICO HATAHARA

Kelly P. Nunes¹, Rosimeiri G. Toyota¹, Paulo M. S. Oliveira¹, Eduardo G. Neves², Casimiro S. Munita¹

¹Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares/IPEN/CNEN-SP
Av. Prof. Lineu Prestes, 2242
05508-000
SP, Brasil

kquimica@usp.br; rosimeiritoy@yahoo.com.br; poliver@usp.br; camunita@ipen.br

²Universidade de São Paulo/Museu de Arqueologia e Etnologia

Av. Prof. Almeida Prado, 1466
05508-900
SP, Brasil
edgneves@usp.br

Resumo – A arqueometria é uma área da pesquisa interdisciplinar que estuda artefatos de origem arqueológica. A importância deste tipo de estudo reside no fato que a classificação do material arqueológico por meio de sua composição química pode ser um dos meios para encontrar a procedência da matéria-prima utilizada na fabricação das cerâmicas, bem como o intercâmbio cultural e comercial entre as comunidades que ocuparam uma região. Neste trabalho, 134 amostras de fragmentos cerâmicos do sítio arqueológico Hatahara, AM, foram analisadas pelo método da análise por ativação com nêutrons instrumental, INAA. As amostras foram irradiadas no reator IEA-R1 do IPEN-CNEN/SP por 1 hora, sob um fluxo de nêutrons térmicos da ordem de $5 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$. Foram realizadas duas medidas, uma para determinar a concentração de As, K, La, Lu, Na, Nd, Sb, U e Yb, e outra para determinar Ba, Ce, Co, Cr, Cs, Eu, Fe, Hf, Rb, Sc, Ta, Tb, Th e Zn. Os resultados das concentrações elementares foram interpretados usando métodos estatísticos multivariados.

Palavras-chave: Arqueometria, Hatahara, Cerâmica.

Área do Conhecimento: Ciências Exatas e da Terra.

Introdução

O sítio arqueológico Hatahara está localizado na Amazônia Central, sobre um terraço adjacente a uma área de várzea na margem esquerda do Rio Solimões, município de Iranduba. Compreende uma extensa área de 160.000m² formada por uma região de pastos, com plantações de mamão e mandioca (NEVES, 2003). Caracteriza-se pela presença, em toda sua extensão, de grande quantidade de material cerâmico, terra preta e estruturas funerárias.

Devido ao fato dos artefatos cerâmicos serem duráveis e resistentes às variações climáticas, são os materiais mais estudados pelos arqueólogos (GLASCOCK, 2004). As cerâmicas são formadas de rochas sedimentares, constituídas basicamente por alumínio silicatos. Entretanto, são os elementos traço, ou seja, os que ocorrem em concentrações em ppm e ppb na composição química da cerâmica, os que proporcionam a melhor informação para os estudos arqueométricos. Pelo fato da concentração dos elementos ser diferente na composição das

cerâmicas, é possível diferenciá-las. As cerâmicas com composições químicas diferentes pertencem a locais diferentes (TRAVESI, 1975). Desta forma, o estudo da região do sítio Hatahara é pertinente, uma vez que existe nesta região um quadro de formação e ocupação colonial bastante complexo. De acordo com as datações e análises tipológicas realizadas na região, existiram pelo menos quatro fases de ocupação, até mesmo, concomitantes (MACHADO, 2005).

Neste contexto, surge a arqueometria, uma área da pesquisa interdisciplinar que estuda artefatos de origem arqueológica, por meio de técnicas físicas e químicas.

Neste trabalho foram analisadas 134 amostras de fragmentos cerâmicos por meio do método de análise por ativação com nêutrons. O trabalho teve o propósito de classificar as amostras usando os elementos traço, e, posteriormente, a aplicação de técnicas estatísticas multivariadas na interpretação dos resultados.

Metodologia

A análise por ativação com nêutrons se baseia na medida da radioatividade, sendo induzida nos elementos da amostra pela irradiação com nêutrons provenientes de um reator nuclear. O fenômeno ocorre por meio de uma reação nuclear, resultando na formação de radioisótopos. Estes radioisótopos emitem partículas para se estabilizarem dando origem ao decaimento radioativo. Durante o decaimento, a radiação gama, que é emitida, possui energia e esta é medida em um detector. O tempo de decaimento é função da meia-vida do radioisótopo formado. Desta maneira, pela medida da energia dos raios gama e meia-vida é possível realizar a determinação qualitativa e quantitativa dos radioisótopos presentes na amostra, já que são parâmetros característicos para cada elemento. Esta técnica analítica destaca-se por apresentar várias vantagens, tais como, ser uma técnica analítica multielementar, ter boa sensibilidade, precisão, exatidão e requerer de uma pequena quantidade de amostra, aspecto de grande importância tratando-se de amostras arqueológicas (MUNITA, et al., 2004 YOON et al., 2001).

Inicialmente, os fragmentos cerâmicos foram lavados com água Milli Q. Utilizando uma escova de cerdas finas, foi feita a limpeza dos fragmentos, e em seguida, foram colocados em estufa a 104°C por 24 horas. Com o objetivo de evitar contaminação nas análises foi removida parte da superfície do fragmento utilizando-se uma lima rotativa de carbeto de tungstênio, adaptada a uma furadeira com velocidade variável. Depois de removida a superfície, 500mg de amostra na forma de pó foi obtida fazendo-se de 3 a 5 orifícios na parte interna do fragmento. Esse pó foi recolhido e secado em estufa a 104°C por 24 horas e armazenado em dessecador (MUNITA et al., 2003). Cerca de 120mg de cada amostra de cerâmica juntamente com 120mg do material de referência Standard Reference Material – NIST-SRM 1633b Constituent Elements in Coal Fly Ash, utilizado como padrão foram pesados em invólucros de polietileno e selados com ferro. Os invólucros foram envoltos em folhas de papel alumínio. As amostras e o padrão foram irradiados no reator nuclear de pesquisa IEA-R1 do IPEN/CNEN-SP por uma hora, sob um fluxo de nêutrons térmicos da ordem de $5 \times 10^{12} \text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$.

Nas amostras foram realizadas duas medidas. A primeira após 7 dias de decaimento para determinar As, K, La, Lu, Na, Nd, Sb, U e Yb, e a segunda após 25 a 30 dias para determinar Ba, Ce, Co, Cr, Cs, Eu, Fe, Hf, Rb, Sc, Ta, Tb, Th e Zn (MUNITA, 2005). Para a realização destas medidas foi utilizado um detector de Ge hiperpuro da Canberra, com resolução de 1,90 keV no pico

de 1332 keV do ^{60}Co , uma placa S-100 MCA da Canberra, com 8192 canais e eletrônica associada. Os espectros de raios gama foram obtidos e analisados por meio do programa Genie-2000 NAA Processing Procedure, desenvolvido pela Canberra. As concentrações dos elementos foram calculadas pelo método comparativo.

Resultados

Inicialmente, foram determinadas as concentrações de As, Ba, Ce, Co, Cr, Cs, Eu, Fe, Hf, K, La, Lu, Na, Nd, Rb, Sb, Sc, Ta, Tb, Th, U, Yb e Zn em 8 amostras do material de referência IAEA - Soil7 Trace elements in soil, com o objetivo de estudar a precisão e exatidão para cada um dos elementos. Alguns estudos estatísticos foram aplicados aos dados, como a média, desvio padrão, precisão e exatidão. Os resultados mostraram que a maioria dos elementos apresentou precisão menor que 10%. Esta precisão é considerada, por vários autores (BISHOP, 1990), apropriada para a escolha dos elementos químicos para os estudos de caracterização química de objetos arqueológicos, usando análise estatística multivariada.

Co e Ta, embora tenham apresentado uma precisão menor que 10%, foram eliminados devido à contaminação pela broca de tungstênio durante a preparação das amostras (ATTAS, 1994). Zn foi eliminado devido à interferência no espectro do ^{46}Sc . Embora As, Nd, Ba, Sb e Rb tenham mostrado boa precisão, estudos prévios indicaram que não são elementos confiáveis para serem inseridos na base de dados por apresentarem uma grande dispersão na concentração das cerâmicas. Então, os elementos que foram utilizados na interpretação dos dados foram Ce, Cs, Cr, Eu, Fe, Hf, K, La, Lu, Na, Sc, Tb, Th, U e Yb.

Inicialmente, as concentrações das amostras foram transformadas em \log_{10} para compensar os elementos que são determinados em porcentagem e em nível de traço. A transformação em \log_{10} antes da aplicação das técnicas estatísticas multivariadas é um procedimento usual em estudos arqueométricos. Uma das razões para isto é explicada pelo fato de existir uma distribuição normal logarítmica dos elementos.

A seguir, foram estudadas as amostras discrepantes ou *outliers*, por meio da distância *Mahalanobis* (D^2), que é um método utilizado quando são determinadas várias variáveis (PENNY, 1996). Para cada amostra do conjunto de variáveis, D^2 é calculado e comparado ao critério *lambda Wilks* (WILKS, 1963). Neste trabalho foram identificadas 13 amostras outliers e foram removidas.

A interpretação dos resultados foi feita por meio de dois métodos estatísticos. A *análise de cluster* (ou análise de conglomerado) e *análise*

discriminante. A análise de cluster é uma técnica estatística multivariada que tem como principal objetivo formar grupos de amostras similares de acordo com suas características químicas. Para a formação dos grupos é necessário considerar a proximidade entre as amostras, ou seja, pontos próximos indicam que as amostras são similares em sua composição química. Na análise de cluster as amostras e os grupos formados podem ser representados graficamente por meio de dendogramas.

A análise discriminante tem como objetivo discriminar grupos e/ou classificar as amostras em populações definidas previamente (JOHNSON, 1992). Assim o principal objetivo desta técnica é encontrar as funções das variáveis originais (funções discriminantes) que expliquem as diferenças entre as amostras.

Os resultados das concentrações elementares das cerâmicas do sítio Hatahara foram submetidos à análise de cluster, usando o *Método de Ward* e distância *Euclidiana*. O dendograma (Figura 1) indica que as amostras de cerâmicas analisadas separaram-se em quatro grupos. A seguir, os dados foram submetidos à análise discriminante. A Figura 2 mostra a função discriminante 1 vs função discriminante 2 para as cerâmicas analisadas. Os resultados mostram a formação de quatro grupos diferentes e homogêneos de cerâmicas.

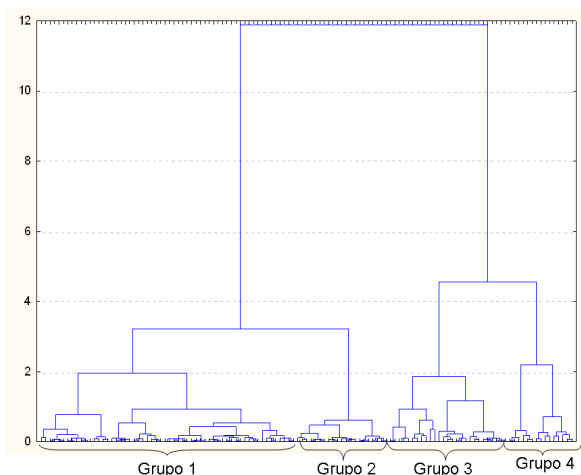


Figura 1. Dendograma das amostras usando método de Ward e distância Euclidiana.

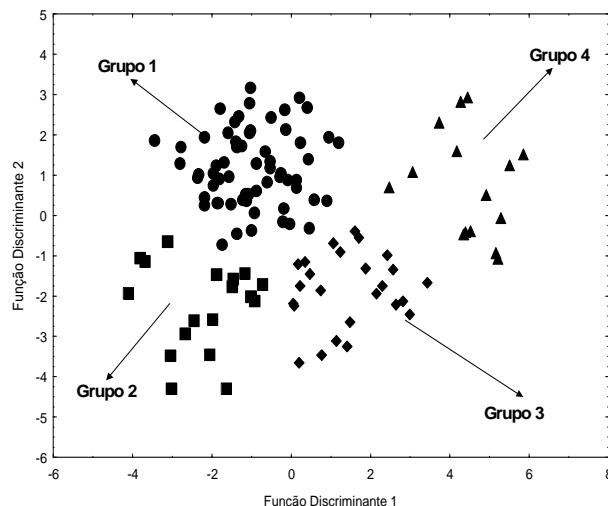


Figura 2. Função discriminante 1 versus função discriminante 2.

Discussão

Por meio da utilização do método da análise por ativação com nêutrons (INAA), foi possível determinar a concentração dos seguintes elementos: Ce, Cr, Cs, Eu, Fe, Hf, K, La, Lu, Na, Sc, Tb, Th, U e Yb nas cerâmicas do sítio arqueológico Hatahara. Inicialmente, como não se sabia a existência dos grupos envolvidos na análise, as concentrações elementares foram submetidas à análise de cluster. O resultado mostrou a existência de 4 grupos cerâmicos, o que pode ser visto claramente no dendograma (Figura 1). O dendograma mostra a similaridade na composição química das amostras de cerâmica que foram reunidas em cada grupo.

Após conhecer quantos grupos estão envolvidos na análise, foi aplicada a análise discriminante para as amostras de cerâmica (Figura 2). O gráfico da função discriminante 1 vs função discriminante 2 mostra as amostras que pertencem a cada grupo, o que permite perceber que ocorreu uma variação quanto à homogeneidade nos grupos cerâmicos formados.

Conclusão

A técnica da análise por ativação com nêutrons, bem como a aplicação da análise estatística multivariada às cerâmicas do sítio arqueológico Hatahara, contribuíram com os estudos arqueométricos realizados nesta região.

Contudo, se faz necessário estudos posteriores que relacionem as informações obtidas neste trabalho, com a análise tipológica feita pelos arqueólogos nas cerâmicas do sítio Hatahara, para que se possa confirmar a existência dos grupos de cerâmicas formados.

Agradecimentos: À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP), Processo nº 06/59237-6 e 06/57343-3, pelo suporte financeiro.

Referências

- ATTAS, M; FOSSEY, J.M; YAFFE, L. Corrections for Drill-bit Contamination in Sampling Ancient Pottery for Neutron Activation Analysis. **Archaeometry**. v.26 (1), p. 104-107, 1984.

- BISHOP, R.L; CANOUTS, V; CROWN, P.L; DE ATLEY, S.P. Sensitivity, Precision and Accuracy: Their Roles in Ceramic Compositional Data Bases. **American Antiquity**. V.55 (3), p. 537-546, 1990.

- GLASCOCK, M.D; NEFF, H; VAUGHN, K.J. Instrumental Neutron Activation Analysis and Multivariate Statistics for Pottery Provenance. **Hyperfine Interactions**. V.154 (1-4), p. 95-105, 2004.

- JOHNSON, R.A; WICHERN, D.W. Applied Multivariate Statistical Analysis. Ed. Prentice Hall, 1992.

- MACHADO, J.S. Montículos Artificiais na Amazônia Central: Um Estudo de Caso do Sítio Hatahara. Dissertação de Mestrado – Museu de Arqueologia e Etnologia (MAE) – USP, 2005.

- MUNITA, C.S; PAIVA, R.P; ALVES, M.A.; OLIVEIRA, P.M.S; MOMOSE, E.F. Chemical Characterization of Brazilian Prehistoric Ceramics by INAA. In: Nuclear Analytical Techniques in Archaeological Investigations. **Technical Reports Series 416 (IAEA)** v.5, p. 89-97, 2003.

- MUNITA, C.S; NASCIMENTO, A; SCHREIBER, S.B; LUNA, S; OLIVEIRA, P.M.S. Chemical Study of Some Ceramics from Brazilian Northeast. **J. Radioanal. Nucl. Chem.** v.259, p. 305-309, 2004.

- MUNITA, CS. Contribuição da Análise por Ativação com Nêutrons a Estudos Arqueométricos: Estudo de Caso. **Canindé**. v.6, p. 159-181, 2005.

- NEVES, E.G. *Relatório de Atividades*, Relatório Científico apresentado à FAPESP, 2003.

- PENNY, K.I. Appropriate Critical Values when Testing for a Single Multivariate Outlier by Using the Mahalanobis Distance. **Appl. Statist.** v.45 (1), p. 73-81, 1996.

- TRAVESI, A. Analisis por activacion neutronica: Teoria, Práctica y Aplicaciones, Junta de Energia Nuclear, Madrid, p. 447, 1975.

- WILKS, S.S. Multivariate Statistical Outliers. **Sankhya: The Indian Journal of Statistics**. v.25, p. 407-426, 1963.

- YOON, Y.Y; LEE, K.Y; CHUNG, K.S. Classification of Korean Potteries by Trace Elements Analysis. **J. Radioanal. Nucl. Chem.** V.248 (1), p. 89-92, 2001.