

Difratometria de raios-x aplicada ao estudo preliminar da composição mineralógica de cerâmicas arqueológicas Marajoara

Kelly P. Nunes¹, Rosimeiri G. Toyota¹, Casimiro S. Munita¹, Flávio M. S. Carvalho², Eduardo G. Neves³ e Célia C. Demartini³.

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

²Departamento de Mineralogia e Geotectônica, Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, USP
Rua do lago, 562
05508-900 São Paulo, SP

³Departamento de Arqueologia, Museu de Arqueologia e Etnologia – Universidade de São Paulo, USP
Av. Prof. Almeida Prado, 1466
05508-900 São Paulo, SP

RESUMO

A composição química dos minerais encontrados nas cerâmicas pode ser alterada pelo efeito da temperatura de queima. Tal fato pode ser bem evidenciado pelo estudo e observação das transições de fases cristalográficas dos minerais. Os compostos, freqüentemente encontrados, são quartzo, feldspato, mica, ilita, caulinita e outros minerais. Neste trabalho estudaram-se as possíveis diferenças na composição mineralógica das cerâmicas Marajoara. Para isso, amostras arqueológicas originais, cedidas pelo Museu de Arqueologia e Etnologia da USP, Museu do Marajó e contemporâneas foram analisadas por difração de raios-x. Os resultados mostraram que a composição mineralógica das cerâmicas arqueológicas e contemporâneas é similar, apresentando, principalmente, quartzo (Q). A ausência de outros tipos de minerais impede identificar se a cerâmica foi queimada em atmosfera oxidante ou redutora.

INTRODUÇÃO

A reconstrução do passado e o entendimento de vários aspectos históricos e culturais das sociedades que se desenvolveram em sítios arqueológicos, têm sido estudados por meio de trabalhos arqueométricos realizados sobre as cerâmicas (Nunes, 2009). Estes trabalhos consistem no emprego de métodos físicos e químicos de análise nos vestígios de origem arqueológica. Esta etapa do processo de estudo do material arqueológico é importante, na medida em que permite fornecer subsídios sobre as características e aspectos intrínsecos das sociedades antigas (Toyota, 2009). Nesta perspectiva, vários parâmetros destes materiais têm sido determinados com o apoio da química e da física, sendo acrescentados aos estudos realizados pelos arqueólogos.

Desde o período Neolítico, as cerâmicas são os materiais mais encontrados na maioria dos sítios arqueológicos e têm se constituído uma das principais ferramentas de estudo (Tite, 2008). De uma forma geral, a composição química, a cronologia e as técnicas de manufatura são os aspectos mais comumente estudados.

A composição química elementar é importante para determinar a proveniência das cerâmicas, estabelecendo os locais de coleta de argila para a sua produção (Dias & Prudêncio, 2007; Lahlil *et al.*, 2009). A determinação da idade dos fragmentos permite relacioná-los, temporalmente, com as culturas às quais pertenceram (Watanabe *et al.*, 2005; Santos, 2007). As técnicas de manufatura são estudadas com o propósito de entender o processo tecnológico de produção (Marghussian *et al.*, 2009; Polvorinos Del Rio & Castaing, 2010), sendo a temperatura de queima e a análise da composição dos minerais da cerâmica essenciais para a compreensão deste processo. A composição mineralógica é alterada pelo efeito da temperatura no momento em que a cerâmica é queimada para ser transformada em um artefato.

Por exemplo, uma estrutura cristalina muito comum nos argilominerais é a caulinita, a qual perde a água adsorvida na superfície dos cristais, processo que ocorre a uma temperatura inferior de 100 °C (desidratação da caulinita). Aumentando o aquecimento, até 518°C, ocorre o processo de desidroxilação, transformando a caulinita em metacaulinita (Frost & Vassalo, 1996; Okada *et al.*, 1998; Murad & Wagner, 1991). Acima de 800°C, toda a água é perdida, resultando no mineral mulita (Rice, 1987). Portanto, a avaliação das modificações ocorridas pela temperatura nas cerâmicas pode trazer informações a respeito da temperatura de queima.

É possível ainda, mostrar eventuais diferenças entre as cerâmicas por meio da observação de suas composições mineralógicas, que inclui análise de minerais aditivos (inclusões) e produtos de transformação presentes na pasta cerâmica. Uma técnica muito utilizada para este fim é o método de difração de raios-X (DRX) (Ribechini *et al.*, 2009). DRX também tem sido aplicada à análise de outros materiais históricos como mármore (Jarc *et al.*, 2010), e geológicos, como lava vulcânica (Ciccioli *et al.*, 2010).

Levando em consideração que o estudo de cerâmicas arqueológicas é de grande importância para o processo de reconstrução da pré-história humana, os estudos das cerâmicas da Ilha do Marajó em seu contexto arqueológico visam compreender a dinâmica das sociedades que ocuparam esta área. Os modos de vida destas comunidades, as relações entre os grupos que habitaram a região e seu desenvolvimento tecnológico, são os principais itens abordados para entender como tais sociedades habitaram a ilha do Marajó entre o século

IV e XIV. Pesquisas referentes aos grupos ceramistas da cultura Marajoara têm-se intensificado nas últimas décadas (Schaan, 1997; 2004; Toyota *et al.*, 2008).

A cultura Marajoara é caracterizada por sociedades complexas que desenvolveram um sistema intensivo de subsistência para sua população e produção de cerâmicas. As cerâmicas se destacam, principalmente, por serem abundantes, de alta qualidade e minuciosamente decoradas com incisões e excisões em sua superfície. Seu estilo cerâmico é caracterizado por uma cerâmica altamente elaborada em forma e decoração. A cerâmica também desempenha um importante papel como objeto de estudo, suas variações de decoração, modelos e funções, ajudam a caracterizar os comportamentos da sociedade Marajoara. Deste modo, a cerâmica reveste-se de particular importância tanto sob o ponto de vista arqueológico, cultural, assim como o aspecto social. O conjunto cerâmico é caracterizado como sendo uma das mais desenvolvidas no hemisfério Sul, tratando-se de um conjunto não relacionado com outras cerâmicas já estudadas. Constituem um rico acervo do ponto de vista de informações, possibilitando relações em diversos níveis materiais e simbólicos de sua cultura.

PARTE EXPERIMENTAL

Preparação das Amostras para DRX

Os fragmentos cerâmicos foram, inicialmente, lavados com água Milli Q, removendo-se a superfície externa com uma escova de cerdas finas. Posteriormente, foram colocados em estufa a 104°C por 24 horas. A seguir, a superfície da cerâmica foi eliminada com lima rotativa de carbetto de tungstênio, adaptada a uma furadeira com velocidade variável, a fim de se evitar qualquer contaminação. Cerca de 500mg de amostra, na forma de pó, foram obtidos fazendo-se de 3 a 5 orifícios na parte interna do fragmento, evitando-se que a broca atravessasse suas paredes. Os furos foram realizados de modo a buscar a maior homogeneidade possível, uma vez que, não é possível triturar a amostra, devido ao fato da necessidade em se preservar o fragmento por ser uma peça de valor arqueológico. Esse pó obtido foi, então, recolhido, secado em estufa a 104°C por 24 horas e armazenado em dessecador (Munita *et al.*, 2003).

Para a análise de DRX foram separadas alíquotas de, aproximadamente, 3g de pó obtido dos fragmentos cerâmicos. Cada alíquota foi colocada entre duas placas de polietileno de 2 x 2cm fazendo-se um esfregaço, de modo que se obtivesse uma distribuição uniforme da amostra. Para as medidas foi utilizado um difratômetro de raios-X, modelo Siemens/Brucker D500, com tubo de geração Cu α (alvo de cobre e feixe passante é o α do espectro gerado),

filtro de níquel, comprimento de onda do feixe monocromático $\lambda = 1,5418\text{\AA}$ (Cu α), tensão de operação 40 kV e corrente de operação 40 μA . Os difratogramas foram analisados por meio de programas computacionais, mediante um histórico dos materiais já estudados e catalogados pela JCPDS (Joint Committee Powder Diffraction Standards, ou Comitê de Padrões de Difração de Pó). Estas análises foram realizadas pelo Dr. Flávio Machado de Souza Carvalho em colaboração com o Prof. Dr. Fábio Ramos Dias de Andrade, que gentilmente cedeu o Laboratório de Difração de Raios-X – LDRX, do Instituto de Geociências – USP.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A técnica de difratometria de raios-X é um método de identificação das fases cristalinas (compostos mineralógicos) presentes em um material, desde que se conheça a composição aproximada do mesmo. Realizando um estudo comparativo entre fichas cristalográficas de referência de materiais puros com o difratograma obtido pelo material analisado, pode-se afirmar que esse composto está presente no material em análise.

A DRX identifica os compostos mineralógicos no material cerâmico, deste modo a temperatura de queima da cerâmica pode ser determinada pela presença de determinados minerais, tendo em vista as diversas transições de fases cristalográficas assumidas por estes minerais em função da temperatura. Portanto, a presença de determinados compostos é um indicativo de que a cerâmica não foi queimada a uma temperatura igual, ou superior, à temperatura de transformação daquele composto. Os compostos, freqüentemente, estudados são quartzo, feldspato, mica, ilita, caulinita e traços de outros minerais.

Neste trabalho, foram analisadas 8 amostras do MAE, 5 do Museu do Marajó e 2 contemporâneas. A título de ilustração, as Figuras 1, 2 e 3 apresentam os gráficos de DRX de uma amostra MAE, uma Marajó e uma contemporânea, respectivamente. Comparando as diversas amostras analisadas, verifica-se em uma análise qualitativa dos difratogramas destas cerâmicas que a mineralogia da pasta das cerâmicas arqueológicas e contemporâneas é similar, apresentando, basicamente, quartzo (Q), com ausência de outros minerais.

A ausência de outros minerais não é, necessariamente, um indicativo de que a pasta cerâmica foi queimada a temperaturas superiores a esses supostos minerais que poderiam estar presentes, uma vez que, a pasta cerâmica poderia não possuir estes minerais mesmo antes da queima. Para verificar esse fato, seria necessário analisar argila da região de manufatura para realizar um estudo comparativo.

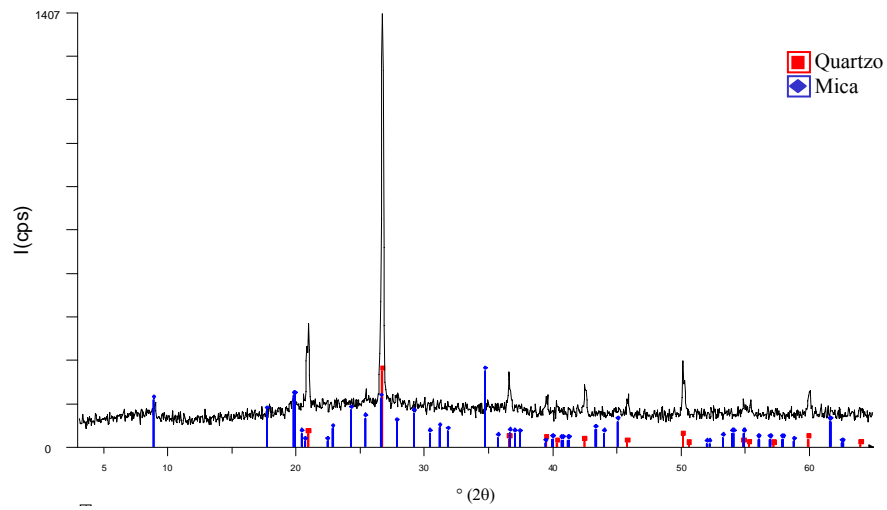


Figura 1. Gráfico de DRX de uma amostra MAE

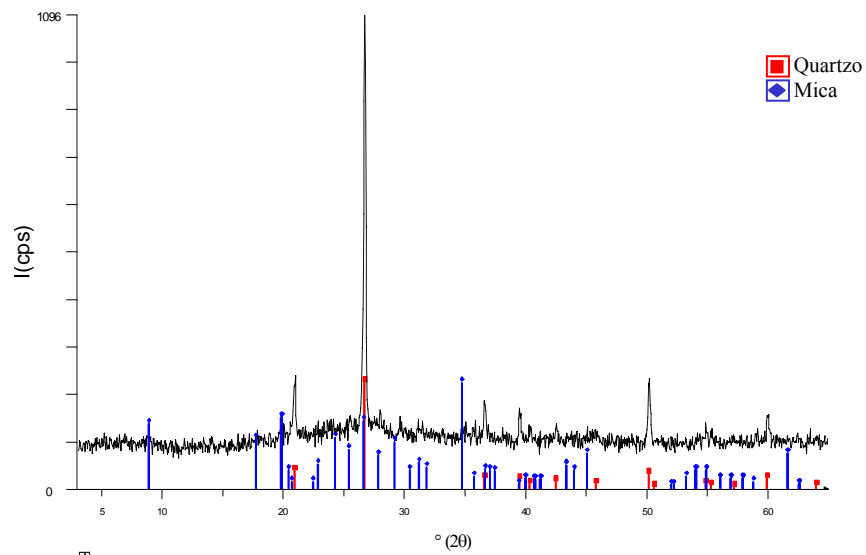


Figura 2. Gráfico de DRX de uma amostra Marajó

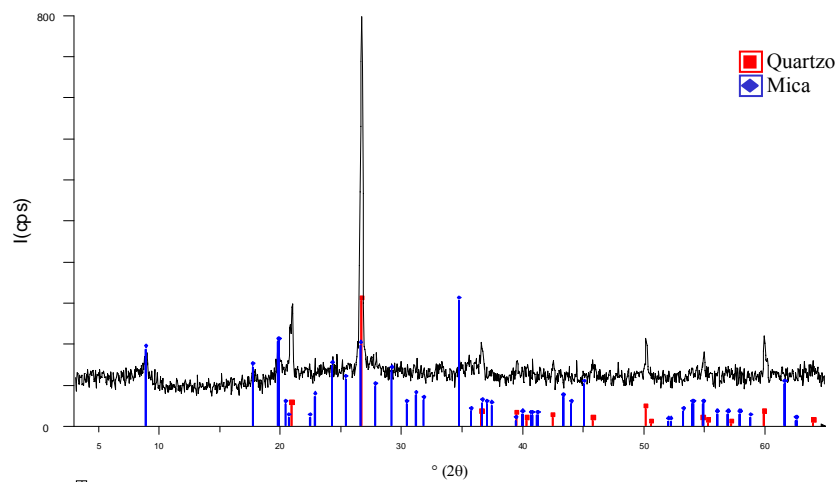


Figura 3. Gráfico de DRX de uma amostra contemporânea.

CONCLUSÕES

A ausência de outros tipos de minerais também impede identificar o tipo de atmosfera (oxidante ou redutora) em que a cerâmica foi queimada, tornando difícil definir se a cerâmica foi queimada a céu aberto ou em fornos. É importante ressaltar que para este estudo o limite de detecção foi de 5% em peso, sendo que fases minerais nesta faixa de teor já são de difícil identificação. As fases amorfas não são identificáveis (p.ex. vidro, matéria-orgânica, compostos minerais amorfos), podendo formar uma saliência no background na porção central do difratograma. Não foram identificados argilominerais nas cerâmicas analisadas. Os estudos da mineralogia não apresentaram fatores relevantes para a diferenciação entre as amostras do MAE, do Marajó e contemporâneas.

REFERÊNCIAS

- K. P. Nunes, “Estudos arqueométricos do sítio arqueológico Hatahara”. Dissertação de Mestrado – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN-CNEN/SP, 2009.
- R. G. Toyota, “Caracterização química da cerâmica Marajoara”. Dissertação de Mestrado – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN-CNEN/SP, 2009.
- M. S. Tite, Ceramic production, provenance and use – A review, *Archaeometry*, 50(2), pp 216-231 (2008).
- M. I. Dias, M. I. Prudêncio, Neutron activation analysis of archaeological materials: an overview of the ITN NAA laboratory, Portugal, *Archaeometry*, 49(2), pp 383-393 (2007).
- S. Lahli, A. Bouquillon, G. Morin, L. Galois, C. Lorry, Relationship between the coloration and the firing technology used to produce Susa glazed ceramics of the end of the neolithic period, *Archaeometry*, 51(5), pp 774-790 (2009).
- S. Watanabe, J. C. Mittani, N. F. Cano, Use of [Pb-Pb] 3 center of the amazonite dating, *Applied Radiation and Isotopes*, 62(251-254), 2005.
- J. O. Santos, “Estudos arqueométricos de sítios arqueológicos do baixo São Francisco”. Tese de Doutorado - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN-CNEN/SP, 2007.
- A. K. Marghussian, H. Fazeli, H. Sarpoolaky, Chemical-mineralogical analyses and microstructural studies of prehistoric pottery from Rahmatabad, south-west Iran, *Archaeometry*, 51(5), pp 733-747 (2009).
- A. Polvorinos Del Rio, J. Castaing, Lustre decorated ceramics from a 15th century production in Seville, *Archaeometry*, 52(1), pp 83-98 (2010).
- R. L. Frost, A. M. Vassallo, The dehydroxylation of the kaolinite clay minerals using infrared emission spectroscopy, *Clays and Clay Minerals*, 44(5), pp 635-651 (1996).
- K. Okada, A. Shimai, T. Takei, S. Hayashi, A. Yasumori, K. J. D. Mackenzie, Preparation of microporous silica from metakaolinite by selective leaching method, *Microporous and Mesoporous Materials*, 21(4-6), pp 289-296 (1998).
- E. Murad, U. Wagner, Mössbauer spectra of kaolinite, halloysite and firing products of kaolinite – new results and reappraisal of published work, *Neus Jahrbuch Für Mineralogie – Abhandlungen*, 162, pp 281-309 (1991).
- Rice, P. M. *Pottery analysis: a Sourcebook*. University of Chicago Press, Chicago, pp 90-93, 1987.

- E. Ribechini, M. P. Colombini, G. Giachi, F. Modugno, P. Pallecchi, A multi-analytical approach for the characterization of commodities in a ceramic jar from Antinoe (egypt), *Archaeometry*, 51(3), pp 480-494, (2009).
- S. Jarc, Y. Maniatis, E. Dotsika, D. Tambakopoulos, N. Zupancic. Scientific characterization of the Pohorje marbles, Slovenia, *Archaeometry*, 52(2), pp 177-190, (2010).
- P. Ciccio, C. Cattuto, P. Plescia, V. Valentini, Geochemical and engineering geological properties of the volcanic tuffs used in the Etruscan tombs of Norchia (northern latium, Italy) and a study of the factors responsible for their rapid surface and structural decay, *Archaeometry*, 52(2), pp 229-251, (2010).
- D. P. Schaan, "A linguagem iconográfica da cerâmica Marajoara. Um estudo da arte pré-histórica na ilha do Marajó, Brasil (400-1300A.D.). Coleção Arqueologia N. 3. EDIPUCRS, Porto Alegre, (1997).
- D. P. Schaan, "The Camutins Chieftdom: rise and development of social complexity on Marajo Island, Brazilian Amazon". Ph.D. Thesis. University of Pittsburgh, USA, 2004.
- R. G. Toyota, C. S. Munita, E. G. Neves, C. C. Demartini, Estudo preliminar do efeito do tempero na cerâmica Marajoara, *Canindé*, 11, pp 55-64, (2008).
- C. S. Munita, R. P. Paiva, M. A. Alves, P. M. S. Oliveira, E. F. Momose, Provenance study of archaeological ceramic, *Journal of Trace and Microprobe Techniques*, 21(4), pp 697-706, (2003).