

## ESTUDO PRELIMINAR DA COMPOSIÇÃO QUÍMICA DA CERÂMICA DO SÍTIO HATAHARA, AM.

K. P. Nunes<sup>1</sup>, C. S. Munita<sup>1</sup>, E. G. Neves<sup>2</sup>

1) Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN/CNEN, Av. Prof. Lineu Prestes, 2242 Cidade Universitária – CEP 05508-000 – São Paulo – SP - Brasil

2) Museu de Arqueologia e Etnologia –USP, Av. Prof. Almeida Prado, 1466 – Cidade Universitária 05508-900 – São Paulo – SP – Brasil

### ABSTRACT

Com o propósito de estudar os artefatos de origem arqueológica, surge, como uma área da pesquisa interdisciplinar, a arqueometria. A importância deste tipo de estudo reside no fato que a classificação do material arqueológico pode ser um dos meios utilizados 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, 83 amostras de fragmentos cerâmicos do sítio arqueológico Hatahara, localizado no município de Iranduba, AM, foram analisadas pelo método de análise por ativação com nêutrons instrumental, INAA. Para isso, cerca de 120mg de amostras foram obtidas por meio de lima rotativa de carvão de tungstênio e 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 após 7 dias de decaimento para determinar a concentração de As, K, La, Lu, Na, Nd, Sb, Sm, U e Yb, e após 25 a 30 dias, para determinar Ba, Ce, Co, Cr, Cs, Eu, Fe, Hf, Rb, Sc, Ta, Tb, Th e Zn. As medidas foram realizadas usando detector de Ge hiperpuro e os espectros de raios gama e as concentrações elementares foram obtidas usando o programa Genie-2000 NAA Processing Procedure desenvolvido pela Canberra.

Com o objetivo de estudar e compreender a ocupação pré-colonial da região, os resultados das concentrações elementares foram estudados usando métodos estatísticos multivariados. A classificação dos grupos composicionais foi realizada por meio de análise de agrupamento e a similaridade/dissimilaridade entre as amostras, foi estudada por meio da análise discriminante.

**Palavras-chave:** archaeometry, INAA, ceramics, discriminant analysis.

### INTRODUÇÃO

As cerâmicas são os objetos de grande valor em arqueologia. Os artefatos de cerâmica, por serem duráveis e resistentes às variações climáticas, conseqüentemente, são os materiais mais estudados pelos arqueólogos.<sup>1,2,3</sup> As cerâmicas são formadas de rochas sedimentares, constituídas basicamente por alumínio silicatos de composição indefinida. Entretanto, são os elementos correspondentes a concentrações menores de 1% da composição química da cerâmica, os chamados elementos traço, os que normalmente proporcionam a melhor informação para os estudos de procedência.

Neste contexto, surge a arqueometria, uma área da pesquisa interdisciplinar que estuda artefatos de origem arqueológica, por meio de técnicas físicas e químicas. A importância deste estudo é extremamente relevante para o processo de compreensão da ocupação pré-colonial da região do sítio Hatahara, que apresenta grande complexidade em termos de composição.

O sítio pode ser caracterizado como um sítio marcado por uma seqüência de três ocupações distintas e associado, nos períodos de ocupação mais recentes, à terra preta antropogênica em toda sua extensão. Podemos dividir sua complexa seqüência estratigráfica entre os seguintes momentos: uma ocupação mais antiga relacionada à cerâmica Manacapuru, por volta de 550 e 650 dC; uma ocupação intermediária relacionada à cerâmica da fase Paredão, associada à terra preta, e datada aproximadamente entre 750 e 1020 dC e uma ocupação mais recente, relacionada à fase Guarita, e à presença de terra preta, datada entre 1650 e 1600 dC. Tendo em vista a presença de diferentes ocupações, o sítio Hatahara mostra um quadro de múltiplas ocupações, até mesmo concomitantes e processos de formação variados. Desta forma, é possível abordar temas como a cronologia regional e a interação entre ocupações distintas. Muitos trabalhos estão sendo feitos na região visando obter as cronologias das ocupações pré-coloniais e estabelecer o tamanho, densidade e a duração dessas ocupações. Isto vem sendo feito por meio da identificação, mapeamento e escavação de um grande número de sítios arqueológicos.<sup>4</sup>

A grande quantidade de material cerâmico encontrado no sítio Hatahara é extremamente relevante para os estudos de procedência da matéria-prima da cerâmica, uma vez que a classificação deste material arqueológico é capaz de elucidar técnicas utilizadas para a fabricação dos objetos necessários à vida cotidiana. Além de trazer esclarecimentos de intercâmbio cultural e comercial entre comunidades antigas que ocuparam esta região. O sítio Hatarara localiza-se sobre um terraço adjacente a uma área de várzea na margem esquerda do rio Solimões, no município de Iranduba, Estado do Amazonas. A área deste sítio abrange áreas de pasto, cultivo de mamão, e mangueiras. Os levantamentos topográficos indicam que o sítio tem 160.000 m<sup>2</sup> de área.<sup>5</sup>

Politicamente, toda a área de pesquisa pertence ao município de Iranduba. Na região de Iranduba, na margem norte do Solimões, a extensão da várzea varia de alguns metros a vários quilômetros. Como em outras partes da Amazônia, a várzea é também tradicionalmente um local preferencial para agricultura e criação de gado. Quanto à bacia do rio Negro, esta não forma várzeas. Sua planície de inundação é relativamente pouco desenvolvida na área, sendo coberta por matas de igapó ou por praias de areia branca.

### ***Método de análise por ativação com nêutrons***

O método da análise por ativação com nêutrons destaca-se entre os métodos não destrutivos instrumentais, por apresentar várias vantagens, tais como ser uma técnica analítica multielementar, ter boa sensibilidade, precisão, exatidão e utilizar pequena quantidade de amostra.<sup>6,7</sup>

O método consiste em uma seqüência de eventos que inicia quando um nêutron interage com o núcleo alvo por meio de uma colisão inelástica ou captura e há formação de um núcleo composto em um estado excitado. O núcleo composto é levado para estado energético estável, quase instantaneamente, devido à emissão de um ou mais raios gama, denominados raios gama pronto. Na maioria dos casos, esta nova configuração resulta em um radioisótopo que emite raios gama. A identificação e quantificação das concentrações elementares foram realizadas por meio de espectroscopia gama, que utiliza a energia dos raios gama e as taxas de decaimento dos radioisótopos governadas pela meia-vida ( $T_{1/2}$ ).

## PARTE EXPERIMENTAL

### *Preparação das Amostras*

Os fragmentos cerâmicos foram, inicialmente, lavados com água utilizando uma escova de cerdas finas. Logo depois, foram colocados em estufa a 104°C por 24 horas. A seguir, a superfície da cerâmica foi limpa com lima rotativa de carbeto de tungstênio adaptada a uma furadeira com velocidade variável, com a finalidade de 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. Esse pó foi recolhido, e posteriormente secado em estufa a 104°C por 24 horas.

### *Procedimento analítico*

Neste trabalho, foram analisadas 83 amostras de fragmentos cerâmicos. Cerca de 100mg de cada amostra juntamente com o material de referência Standard Reference Material NIST-SRM 1633b, usado como padrão foram pesados em invólucros de polietileno e selados com ferro para solda. Esses invólucros foram envoltos com folhas de papel alumínio. As amostras e o padrão foram irradiados por 1 hora no Reator IEA-R1 do IPEN/CNEN/SP sob um fluxo de nêutrons térmicos da ordem de  $5 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ .

Foram realizadas duas contagens, sendo determinados após sete dias de decaimento, As, K, La, Lu, Na, Nd, Sb, Sm, u e Yb. E, após 25-30 dias de decaimento, Ba, Ce, Co, Cr, Cs, Eu, Fe, Hf, Rb, Sc, Ta, Tb, Th e Zn.<sup>8</sup>

### *Estudos estatísticos*

A interpretação dos resultados foi realizada por meio de dois métodos estatísticos. A análise de conglomerados ou agrupamentos e análise discriminante. A análise de conglomerados ou agrupamentos (cluster analysis) é uma técnica estatística multivariada que tem como objetivo principal agrupar as amostras semelhantes de acordo com suas características. Para formação dos grupos é necessário adotar critérios bem definidos. Um critério razoável para formação dos grupos é considerar a proximidade entre os pontos, visto que pontos que estão próximos representam regiões cujas amostras são similares. Logo, esta técnica exige a definição de um coeficiente de parença para indicar a proximidade entre as amostras.

Na literatura são citadas duas medidas de parença: medidas de similaridades (quanto maiores os valores mais similares são as amostras) e medidas de dissimilaridades (quanto maior, menor a similaridade entre as amostras).<sup>9</sup> A partir da definição do critério de parença é constituída uma matriz de parença como ponto de partida do método de agrupamento.

Nas fases finais de aplicação da técnica de conglomerado, os agrupamentos podem ser representados graficamente por meio de dendogramas. Os dendogramas apresentam as amostras e os respectivos pontos de fusão ou divisão dos grupos formados em cada estágio. A inspeção visual dos dendogramas permite a identificação dos grupos. Apesar de sua simplicidade a análise de conglomerado tem sido utilizada com bastante sucesso como ponto de partida para outras técnicas estatísticas mais refinadas e que produzam grupos mais homogêneos de fácil identificação.

A análise discriminante é uma técnica estatística multivariada com o objetivo de discriminar populações e/ou classificar objetos em populações previamente definidas. Desta forma, os principais objetivos da técnica são encontrar funções das variáveis originais (funções discriminantes) que expliquem as diferenças entre as populações e que permitam alocar novos objetos (amostras) em uma das populações envolvidas na análise.

Diferentemente da análise de agrupamento, a análise discriminante é uma técnica supervisionada, pois neste tipo de análise há necessidade do conhecimento, de início, das populações às quais pertencem os objetos. Para aplicação da análise discriminante as populações devem ser bem definidas. Essas características diferem da análise de agrupamento visto que nesta técnica não se conhecem quais as populações envolvidas. A grande vantagem da técnica em relação às técnicas de conglomerados é que a análise discriminante é uma técnica estatística multivariada com o objetivo de discriminar populações e/ou classificar objetos em populações previamente definidas.

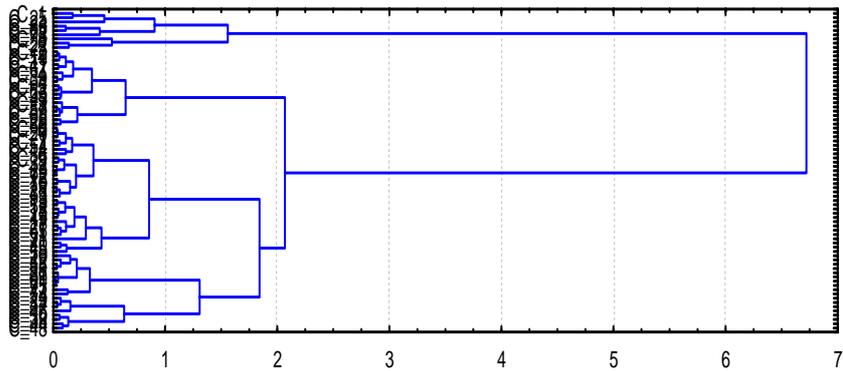
## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Inicialmente, foram determinadas as concentrações de As, Ba, Ce, Co, Cr, Cs, Eu, Fe, Hf, K, La, Lu, Na, Nd, Rb, Sb, Sc, Sm, Ta, Tb, Th, U, Yb e Zn em 8 amostras do material de referência IAEA-Soil 7 Trace Elements in Soil com o propósito de estudar a precisão e exatidão para cada um dos elementos. A partir destes dados foram calculados alguns parâmetros estatísticos como a média, desvio padrão, nível de confiança da média, homogeneidade do conjunto de resultados, a precisão e a exatidão. Os resultados mostraram que a maioria dos elementos apresenta uma precisão  $\leq 10\%$ . Esta precisão é considerada, por vários autores, adequada na escolha dos elementos químicos para estudos de caracterização química de objetos arqueológicos, usando métodos estatísticos multivariados.

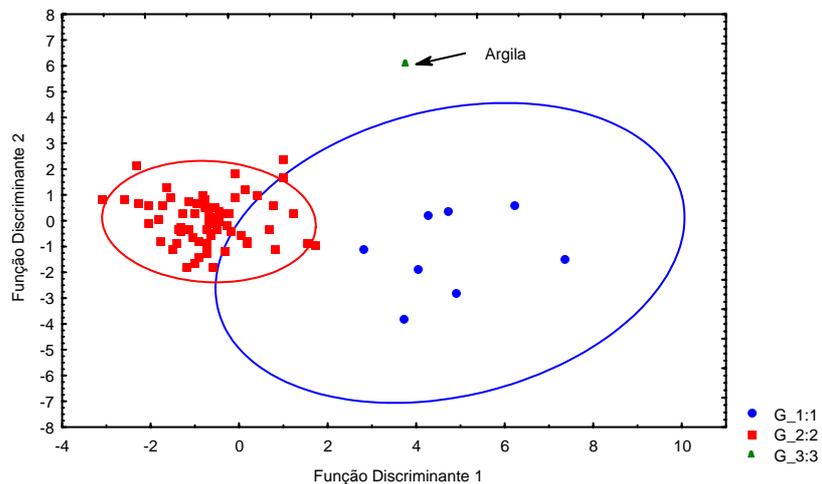
Elementos como Co e Ta embora tenham apresentado uma precisão menor que 10% foram eliminados, pela contaminação da broca de tungstênio durante a preparação das amostras. O Zn também foi eliminado porque sofre interferência no espectro de raios gama do pico do  $^{46}\text{Sc}$ . Embora o As, Nd, Ba, Sb e Rb apresentem boa precisão, estudos anteriores, mostraram que não são elementos confiáveis para serem inseridos na base de dados por apresentarem uma grande dispersão nas concentrações das cerâmicas. Portanto, os elementos que foram utilizados são Na, K, La, Yb, Lu, U, Sc, Cr, Fe, Cs, Ce, Eu, Tb, Hf, Th.

A seguir, as concentrações elementares das amostras de fragmentos cerâmicos Hatahara foram transformadas em  $\log_{10}$  para compensar a diferença de magnitude entre elementos que se encontram em porcentagem e ao nível de traços. A transformação das concentrações em  $\log_{10}$ , antes de aplicar métodos estatísticos multivariados, é um procedimento usual em estudos arqueométricos. Uma das razões para isso, é que no solo a distribuição normal dos elementos é logarítmica. Outra razão da transformação  $\log_{10}$  tende a estabilizar a variância das variáveis, as que teriam aproximadamente igual peso em uma análise estatística multivariada.

Posteriormente, foi realizada uma classificação preliminar por meio de análise de agrupamento pelo método de *Ward* e da distância Euclidiana. A Figura 1 mostra o gráfico da análise de agrupamento e apresenta as amostras e os grupos formados em cada estágio. A Figura 2 mostra o gráfico da análise discriminante, no qual pode se ver a existência de dois grupos de amostras.



**Figura 1.** Dendrograma das amostras usando o método de Ward e distância Euclidiana.



**Figura 2.** Função discriminante 1 versus função discriminante 2. As elipses representam um nível de confiança de 95%.

Por meio da classificação realizada por análise de agrupamento, estudaram-se os resultados por análise discriminante. Na Figura 2 apresentam-se as funções discriminantes (função discriminante 1 versus função discriminante 2). Uma vez que o procedimento por análise discriminante exige a existência de três grupos para ter as duas funções discriminantes, neste trabalho utilizaram-se as concentrações elementares de uma amostra de argila como um terceiro grupo. O gráfico mostra a existência de dois grupos bem definidos. Pode-se ver também que a tecnologia utilizada na fabricação das peças pelas amostras representadas pelo grupo 2 (G\_2:2) é melhor que a tecnologia usada nas amostras do grupo 1 (G\_1:1), mostrando que a cultura representada pelo grupo 2 é mais desenvolvida que a cultura do grupo 1.

## CONCLUSÕES

A aplicação da análise por ativação com nêutrons para determinar a concentração nas amostras de fragmentos cerâmicos do sítio Hatahara, e o estudo realizado nos resultados por meio de métodos estatísticos multivariados, permitiu a identificação de dois grupos de composição química diferente, o que está mostrando que foi utilizada na fabricação das peças argila de duas fontes diferentes.

Os próximos trabalhos com as amostras do sítio arqueológico Hatahara terão como objetivo a identificação dos grupos étnicos a qual pertencem estas amostras, uma vez que se sabe que na região existiram três culturas diferentes (Manacapuru, Paredão e Guarita).

## Agradecimentos

À FAPESP, Processos nº 06/59237-6 e 06/57343-3 e CNPq, Processo nº 130004/2007-3.

## REFERÊNCIAS

1. Felicíssimo MP, Peixoto JL, Pireaux JJ, Demortier G, Rodrigues UPF. *Canindé*. 2004; **4**: 325-368. Glascock MD, Neff H, Vaughn KJ. *Hiperfine Interact.* 2004; **154** (1-4): 95-105.
2. Latini RM, Bellido AV, Vasconcellos MBA. *Quim. Nova*. 2001; **24** (6): 724-729.
3. 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; **1**: 68.
4. Neves EG, Petersen JB, Bartone RN, Silva CA. *Historical and socio cultural origins of Amazonian dark earths*. In Amazonian Dark earths origin properties management. Lehmann, J. Et al. (Eds). Kluwer Academic Publishers, Dordrecht: Netherlands, 2003; 29-50.
5. Yoon YY, Lee KY, Chung K S. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 2001; **248** (1): 89-92.
6. Munita CS, Paiva RP, Alves MA, Momose EFM. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 2000; **244** (3): 575-578.
7. Glascock MD, Neff H. *Meas. Sci. Technol.* 2003; **14** (9): 1516-1526.
8. Johnson RA, Wichern DW. *Applied Multivariate Statistical Analysis* (3ed.). Ed. Prentice Hall: New Jersey, 1992.