

CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA PRELIMINAR DO SÍTIO LAGO GRANDE, AM

F. A. Luz¹, C. S. Munita¹, E. G. Neves²

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

Estudos de artefatos de cerâmica e argilas provenientes de sítios arqueológicos podem reportar a origem da matéria-prima utilizada na fabricação das peças. Além do mais, esclarecem desde a idade do material, bem como, as técnicas utilizadas na produção destes objetos; podendo-se, então, compreender a ocorrência ou não de intercâmbio sócio-cultural e comercial entre comunidades antigas. A análise por ativação com nêutrons, AAN, é um dos métodos analíticos utilizados para caracterizar as cerâmicas porque apresenta, entre outras propriedades, facilidade no preparo das amostras, assim como, a ausência de possibilidade de contaminação do elemento que se quer determinar. Neste trabalho, analisaram-se 50 amostras de fragmentos cerâmicos do sítio arqueológico Lago Grande, Amazônia Central, determinando-se os elementos 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. Inicialmente, os resultados obtidos foram transformados em log base 10 para compensar as diferenças de magnitude entre elementos determinados ao nível de traço e em porcentagem. Em seguida, verificou-se a presença de valores discrepantes pela distância Mahalanobis, onde observou-se a presença de 4 amostras com valores discrepantes. Por meio da análise de agrupamento e da análise discriminante foi estudada a similaridade/dissimilaridade entre as amostras, cujos resultados mostraram a presença de 3 fontes distintas na sua preparação.

Palavras-chave: arqueometria, análise por ativação com nêutrons, análise discriminante, cerâmica.

INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas, tem aumentado consideravelmente a aplicação de métodos analíticos em estudos que envolvam amostras arqueológicas. Esses estudos estão direcionados, principalmente, para determinar a composição química dos artefatos com o propósito de estabelecer a fonte da matéria-prima usada na fabricação das peças.

Os resultados das análises são usadas para investigar o local onde foram produzidos os artefatos, rotas de comércio, relações de troca e a mobilidade de povos pré-históricos.¹

Na literatura são apresentados vários métodos analíticos para a determinação da composição elementar de materiais arqueológicos.² Dentre os métodos analíticos utilizados, destaca-se a análise por ativação com nêutrons (AAN) porque apresenta várias vantagens em relação aos outros métodos.³

Esta técnica possui muitas vantagens, entre outras, podemos citar o fato do método ser não-destrutiva, ter alta sensibilidade, reprodutividade, precisão, exatidão e a capacidade de determinação simultânea de vários elementos em nível de traço e ultra-traço.⁴

Neste trabalho foram analisadas 50 amostras de fragmentos cerâmicos do sítio arqueológico Lago Grande, localizado na Amazônia Central, AM, por meio do método de AAN para determinar a concentração de As, Ba, Ce, Co, Cr, Cs, Eu, Fe, Hf, K, Lu, Na, Nd, Rb, Sb, Sc, Sm, Ta, Tb, Th, U, Yb e Zn. Foram também analisadas 47 amostras do material de referência IAEA Soil-7 Trace Elements in Soil para controle do método.

Após as análises foram estudadas a presença de valores discrepantes a partir dos resultados normalizados e a procedência das cerâmicas e sua classificação por meio de métodos estatísticos multivariados.^{1,5} O estudo da procedência por métodos estatísticos identifica agrupamentos de acordo com a similaridade/dissimilaridade dos grupos.⁵

PARTE EXPERIMENTAL

Preparação das amostras

Para análise química por meio da AAN, os fragmentos cerâmicos foram limpos externamente removendo-se a contaminação da superfície com uma escova de cerdas finas. A seguir, foi usada lima rotativa de carbeto de tungstênio adaptada a uma furadeira com velocidade variável. Cerca de 500 mg de amostra, na forma de pó, foram obtidos fazendo-se orifícios em lugares aleatórios na parte interna do fragmento, evitando que a broca atravesse suas paredes. Esse pó foi então recolhido, seco em estufa a 105°C por 24 horas e armazenado em dessecador.

Posteriormente, foram pesados cerca de 120 mg de cada amostra em invólucros de polietileno e selados usando-se ferro para solda. Esses invólucros foram envoltos com folhas de papel alumínio. Uma série de amostras juntamente com aproximadamente 120 mg do material de referência Standard Reference Material Constituent Elements in Coal Fly Ash NIST-SRM 1633b, usado como padrão, foram irradiados por 8 horas no Reator IEA-R1m do IPEN-CNEN/SP sob um fluxo de nêutrons térmicos da ordem de 10^{12} n cm⁻²s⁻¹.¹

Medidas da atividade gama

Foram realizadas duas medidas da atividade gama, 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.^{1,2}

Para estudar a precisão e a exatidão do método foram feitas 47 determinações 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 no material de referência IAEA-Soil 7 Trace Elements in Soil.

As medidas de atividade gama induzida foram realizadas utilizando-se um detector de Ge hiperpuro da Canberra, com resolução de 1,90 keV no pico de 1332 keV do ⁶⁰Co, uma placa S-100 MCA da Canberra com 8192 canais e eletrônica associada. Os espectros de raios gama e as concentrações elementares foram obtidas usando o programa Genie-2000 NAA Processing Procedure, desenvolvido pela Canberra.

Interpretação estatística dos dados

Muitas destas determinações podem, eventualmente, gerar valores discrepantes (*outliers*). Valores discrepantes são resultados experimentais atípicos que podem ser gerados por processos fora de controle, técnica analítica errada ou contaminação. A identificação de resultados discrepantes pode ser feita por métodos estatísticos diversos, que em sua maioria são gráficos e subjetivos. Neste trabalho aplicou-se a distância *Mahalanobis* para identificar os valores discrepantes nos resultados.^{6,7}

A distância *Mahalanobis*, D_i^2 , é um método estatístico utilizado quando há várias variáveis.⁸ A distância *Mahalanobis* é dada pela equação:

$$D_i = \sqrt{\{(x_i - \bar{x})^T S^{-1} (x_i - \bar{x})\}} \quad \text{para } i = 1 \dots n \quad (1)$$

onde,

D_i é a distância *Mahalanobis* para cada amostra,

x_i é a concentração de cada elemento,

\bar{x} é a média,

S é a covariância amostral, e;

T é a matriz transposta.

Sendo S dado por:

$$S = \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})(x_i - \bar{x})^T / (n - 1) \quad (2)$$

onde,

Σ representa somatória, e;

n é o número de amostras.

Para aplicar a distância *Mahalanobis*, inicialmente, foi feita a normalização dos resultados, calculando-se o logaritmo base 10 de cada valor, visto que os elementos presentes na amostra possuem ordem de grandeza diferente, de porcentagem ao nível de traço.⁹

Na literatura existem vários testes para determinar o valor crítico. Neste trabalho foi usado o critério lambda *Wilks*. O critério lambda *Wilks* é um teste seqüencial para valores discrepantes multivariados que pode ser feito comparando-se o valor crítico com o valor da distância de *Mahalanobis*.

O lambda *Wilks* é calculado por meio da expressão:

$$\frac{p(n-1)^2 F_{p, n-p-1; \alpha/n}}{n(n-p-1 + p F_{p, n-p-1; \alpha/n})} \quad (3)$$

onde,

p é o número de variáveis (elementos),

n é o número de amostras,

F é o teste de Fischer,

O valor crítico de *Wilks* é mais seletivo que os métodos da distribuição F e da distribuição do χ^2 . A amostra é removida quando o valor de D_i^2 é maior que o valor crítico.¹⁰

Após a verificação da presença de amostras com valores discrepantes, dois métodos estatísticos multivariados foram utilizados para identificar a formação de grupos por similaridade/dissimilaridade. A análise de agrupamentos (*cluster analysis*) forma grupos de acordo com o grau de homogeneidade das amostras. Existem vários métodos para a análise de agrupamentos, sendo o método por agrupamento hierárquico utilizado neste trabalho. Este método é formado a partir de uma matriz de parença, onde são definidos critérios para avaliar se dois pontos estão próximos, e, portanto, podem fazer parte de um mesmo grupo, ou não. A medida de parença pode ser feita por similaridade (o valor cresce a medida que

crece a semelhança entre as amostras) ou dissimilaridade (o valor cresce quando crescem as diferenças). O procedimento inicia-se pela formação de pares até formar um único grupo. Para isso foi usado o método de *Ward* e a distância *Euclidiana*.¹¹

$$d(X_a, X_b) = \sqrt{(x_a - x_b)^T (x_a - x_b)} = \sqrt{\sum_{j=1}^p (x_{aj} - x_{bj})^2} \quad (4)$$

onde,

$d(X_a, X_b)$ é a distância *Euclidiana*,
 $(X_a - X_b)$ representa os valores das coordenadas dos pontos a e b , e;
 $(X_a - X_b)^T$ é a matriz transposta.

A análise discriminante é uma técnica multivariada que tem por objetivo encontrar funções observáveis que são responsáveis ou que expliquem diferenças entre as populações; e classificar, ou seja, determinar funções que classifiquem novos objetos em cada uma das populações.¹⁴ A análise discriminante classifica populações em grupos.^{11,12}

Se a análise discriminante for linear, o conjunto original das diversas medidas é substituído por um único valor, que é uma relação linear, denominado D_i .

$$D_i = \lambda_1 x_{i1} + \lambda_2 x_{i2} + \dots + \lambda_p x_{ip} \quad (4)$$

O cálculo das funções discriminantes lineares é feito por regressão linear. O sistema de equações lineares é expresso a partir da seguinte equação:

$$[Vp^2][\lambda p] = [Rp] \quad (5)$$

onde,

$[Vp^2]$ matriz $p \times p$ das variâncias e covariâncias combinadas das p variáveis.
 $[\lambda p]$ vetor coluna $p \times 1$, que representa valores que não são conhecidos.
 $[Rp]$ vetor coluna, $p \times 1$, das p diferenças entre as médias das variáveis dos grupos A e B .

O processo de construção de $[Vp^2]$ é feito determinando-se primeiro a matriz de soma dos quadrados e produtos cruzados de p variáveis do grupo $[V_a]$ e do grupo $[V_b]$. A seguir, é feito o cálculo a matriz combinada. O cálculo de λp é determinado pelo inverso da matriz das variâncias e covariâncias combinadas multiplicada pelo vetor de diferença entre médias.¹¹

RESULTADOS

Para o controle de qualidade analítico, foram determinadas 47 amostras do material de referência IAEA Soil 7 Trace Elements in Soil com o intuito de estudar precisão e exatidão do método. Para isso, foram usados como parâmetros estatísticos a média, o desvio padrão, o desvio padrão da média, e o nível de confiança da média. Verificou-se que a maioria dos elementos apresentou uma precisão $\leq 10\%$, mostrando que o método tem uma boa precisão.

A seguir, analisaram-se, por meio da AAN, 50 amostras de fragmentos cerâmicos do sítio arqueológico Lago Grande, Amazônia Central.

Após as determinações, verificou-se a presença de amostras com valores discrepantes utilizando-se a distância *Mahalanobis* e usando como valor crítico o critério *lambda Wilks*. Os resultados mostraram a existência de 4 amostras discrepantes porque os valores da distância

Mahalanobis são maiores que o valor crítico. Após a eliminação dessas amostras foi calculada novamente a distância Mahalanobis e os valores encontrados para todas as amostras são menores que o valor crítico.

Para identificar a existência ou não de grupos de composição química similar/dissimilar, os resultados das concentrações elementares foram estudados por meio da análise de agrupamento. A análise mostrou a existência de 3 grupos de amostras. Para confirmar esta classificação os resultados das concentrações dos elementos analisados, foram estudados por meio da análise discriminante.

Na Figura 1 estão apresentadas as funções discriminantes (função discriminante 1 x função discriminante 2). Na Figura pode-se ver, claramente, a existência de três grupos de diferente composição química, o que evidencia que a matéria-prima utilizada na fabricação das peças foi a partir de 3 fontes distintas.

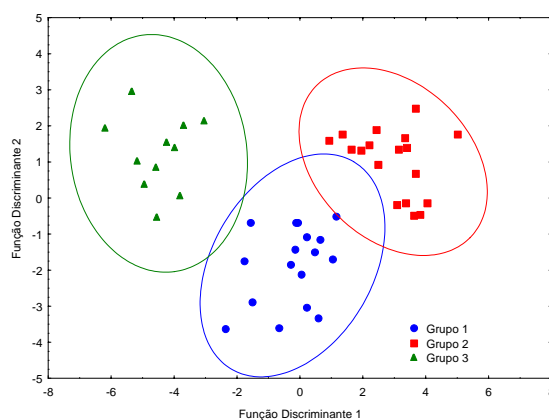


Figura 1. Gráfico de funções discriminantes.

CONCLUSÕES

A normalização dos resultados por meio do \log_{10} contribui para compensar a diferença de magnitude entre elementos determinados em percentagem e ao nível de traço. Assim, essa transformação faz com que os dados tenham uma distribuição normal, tendendo a estabilizar a variância das variáveis, o que vai resultar, aproximadamente, em igual peso na análise estatística multivariada.

A aplicação da distância *Mahalanobis* usando como valor crítico o *lambda Wilks* mostrou a existência de 4 amostras com valores discrepantes, sendo descartadas para a aplicação de métodos estatísticos multivariados (análise de agrupamento e discriminante).

O uso de métodos estatísticos multivariados no tratamento dos resultados obtidos por meio do método AAN, permitiu classificar os objetos de acordo com a similaridade química, podendo-se identificar a existência de três fontes distintas de matéria usada na fabricação das cerâmicas.

Agradecimentos

Ao CNPq/CNEN-PROBIC, Processo 117314/2004-8, e FAPESP Processo 06/57343-3, pelo apoio financeiro.

REFERÊNCIAS

1. Glascock MD, Neff H. *Meas. Sci. & Technol.* 2003; 14 (9): 1516-1526.
2. Munita CS, Silva MA, Silva FA, Oliveira PMS. *Instumen. Sci. and Technol.* 1995; 33: 161-173.
3. Heydorn K. *Fres. J. Anal.Chem.* 1990; 337 (5): 498-502.
4. Yellin J. *Trends Anal. Chem.* 1995; 14 (1): 37-44.
5. Latini R, Bellido Jr A, Vasconcellos M, Dias Jr O. *Quím. Nov.* 2001; 24 (6): 724-729.
6. Bacon-Shone J, Fung WK. *Appl. Statst.* 1987; 35: 153-162.
7. Jonhson RA, Wichern DW. *Applied Multivariate Analysis*. Prentice Hall: New Jersey, 1998; pp. 486-497.
8. Penny KI. *Appl. Statist.* 1996; 45 (4): 495-503.
9. Sayre EV. *Brookhaven Procedures for Statistical Analyses of Multivariate Archaeometric Data*. New York: Brookhaven National Laboratory Report BNL-21693, 1975.
10. Kuleff I, Pernicka E. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 2002, 251 (1): 139-143.
11. Landim, P. M. B. *Análise estatística de dados geológicos multivariados – texto didático 3*. UNESP: campus de Rio Claro, 2000.
12. Barroso L, Artes R. Minicurso – Análise Multivariada. *10º Simpósio de Estatística Aplicada à Experimentação Agronômica e 48ª Reunião Anual da Região Brasileira da Sociedade Internacional de Biometria*. 7 a 11 de julho, 2003.