

Caracterización química de cerámicas del sitio Hatahara, Amazonia - Brasil*

Kelly P. Nunes / Casimiro S. Munita / Paulo M.S Oliveira

Instituto de Investigaciones Energéticas y Nucleares

Eduardo G. Neves / Eduardo K. Tamanaha

Museo de Arqueología y Etnología

Universidad de São Paulo

Resumen

En este trabajo se determinaron las concentraciones de As, Ba, Ce, Co, Cr, Cs, Eu, Fe, Hf, K, La, Lu, Na, Nd, Sb, Sm, U e Yb, Rb, Sc, Ta, Tb, Th y Zn por medio del método de análisis por Activación Neutrónica Instrumental, AANI, en 127 muestras de cerámicas del sitio arqueológico Hatahara. El sitio se localiza en el municipio de Iranduba, estado del Amazonas, Brasil. Los resultados de las concentraciones elementales fueron interpretados por medio de análisis de agrupamiento y discriminante. Los estudios mostraron la existencia de tres grupos de cerámicas, que confirman las tres fases culturales distintas de ocupación, llamadas de Manacapuru, Paredón y Guarita.

Introducción

La caracterización físico-química de las cerámicas es de gran interés en estudios arqueológicos porque comprueba aspectos de la vida de grupos ancestrales, de modo que es posible inferir aspectos socio-culturales. La materia prima usada en la fabricación de las cerámicas es la arcilla, que se produce por la fragmentación de las rocas como consecuencia directa del intemperismo; por lo tanto, las arcillas guardan su historia geológica.

Durante varios años, las técnicas de caracterización química en los vestigios cerámicos han sido

* Nuestros agradecimientos a la Fundación de Amparo a la Investigación del Estado de São Paulo, FAPESP, Proyectos 2006/59237-6 y 2006/57343-3 por el apoyo financiero y a la Lic. Rita Plá por las sugerencias y correcciones.

intensamente utilizadas, en virtud de las diversas hipótesis demostradas. Por ejemplo, se han inferido aspectos de la vida de las comunidades, desarrollo tecnológico, cultural, relaciones de comercio e interacción, entre otros aspectos¹. Estos estudios se llevan a cabo por medio de la arqueometría, que es un área de la arqueología que estudia las propiedades físico-químicas de los diversos vestigios de origen arqueológico.

Desde el punto de vista estrictamente geológico, la cerámica es considerada una roca sedimentaria que sufrió algunos procesos metamórficos, teniendo como principales componentes arcillas y diversos materiales no-plásticos (antiplásticos) encontrados naturalmente o adicionados, intencionalmente, por el ser humano. Los perfiles tecno-tipológicos de las cerámicas, como decoración, color, forma y función contribuyen para la clasificación de las piezas. Entretanto, el problema que surge es que a simple vista las cerámicas fabricadas en diferentes lugares parecen ser muy semejantes². El estudio de esas variables, asociadas a los resultados obtenidos por medio de las técnicas analíticas, permite inferir acerca de la procedencia de las piezas así como del proceso tecnológico usado por esos grupos antiguos.

Las primeras aplicaciones de las técnicas analíticas en estudios arqueológicos se remontan al siglo XIX, con los trabajos de Martín H. Klaproth y Humphry Davy³.

Actualmente, se han aplicado varias técnicas analíticas para la determinación de elementos traza. Entre ellas, se destacan la Espectrometría de Absorción Atómica (AAS),⁴ Fluorescencia de Rayos-X (FRX),⁵ Espectrometría de Masas con Fuente de Plasma de Acoplamiento Inductivo (ICP-MS),⁶ Análisis por Activación Neutrónica Instrumental (AANI)⁷. Entre esas técnicas, AANI asociada con la Espectrometría de

-
- 1) Cfr. Casimiro Munita, M.A. Silva, S.A. Silva, Paulo M.S. Oliveira, "Archaeometric study of clay deposits from the indigenous land of the Asurini do Xingu", *Instrumentation Science and Technology* N° 33, 2005, pp. 169-181 y M.P. Felicíssimo, J.L. Peixoto, J.J. Pireaux, G. Demortier, U.P.F. Rodrigues, "PIXE and PIGE analysis of pre-colonial pottery from Pantanal-MS, Brazil", *J. of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* N° 267(1), 2005, pp. 209-217.
 - 2) G.E. Benedetto, P. Acquafredda, M. Masieri, G. Quarta, L. Sabbatini, P.G. Zambonin, M. Tite, M. Walton, "Investigation on Roman lead glaze from Canosa: results of chemical analyses", *Archaeometry* N° 46(4), 2004, pp. 615-624.
 - 3) E.R. Caley, "Klaproth as a pioneer in the chemical investigation of antiquities", *J. of Chemical Education* N° 26, 1949, pp. 242-247;268.
 - 4) J. Gardans, F. Montes, J. Penuelas, "Determination of As, Cd, Cu, Hg and Pb in biological samples by modern electrothermal atomic absorption spectrometry", *Spectrochimica Acta Part B - Atomic Spectroscopy*, 65(2), 2010, pp. 97-112.
 - 5) M.N. Tijani, M.E. Nton, R. Kitagawa, "Textural and geochemical characteristics of the Ajali Sandstone, Anambra Basin, SE Nigeria: Implication for its provenance", *Comptes Rendus Geoscience* N° 342(2), 2010, pp. 136-150.
 - 6) E.V. Smirnova, B. Flem, E.A. Anchutina, I.N. Mysovskaya, V.I. Lozhkin, L.L. Petrov, "Determination of REE, Y, Nb, Zn, Hf, Ta, Th and U in geological reference materials LSCH-1 and Amf-1 by solution and laser ablation ICP-MS", *Geostandards and Geoanalytical Research* N° 34(1), 2010, pp. 49-65.
 - 7) Cfr. Casimiro Munita, A. Nascimento, S.B. Schreiber, S. Luna, Paulo M.S. Oliveira, "Chemical study of some ceramics from Brazilian Northeast", *J. of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* N° 259(2), 2004, pp. 305-309, "Contribuição da análise por ativação com nêutrons a estudos arqueométricos: estudo de caso", *Canindé* N° 6, 2005, pp. 159-181 y H.M. Anawar, M.C. Freitas, "Analysis

Rayos Gama de Alta Resolución, ha sido la más usada para la determinación de la composición química en muestras de cerámicas, porque presenta varias ventajas, tales como, alta sensibilidad, precisión y exactitud, características esenciales para detectar pequeñas variaciones en la concentración de los elementos químicos contenidos en los fragmentos cerámicos, a un nivel de traza o ultratrazas⁸.

En este estudio se analizaron muestras de cerámicas del sitio arqueológico Hatahara que está localizado en la Amazona central y forma parte de un escenario adecuado para el estudio de los principales aspectos abordados en arqueometría. En este sitio se encontró una gran cantidad de cerámicas y tierra negra antropogénica en toda su extensión. Además, desde el punto de vista arqueológico, presenta tres fases distintas y concomitantes de ocupación pre-colonial⁹. El sitio pasó por varias intervenciones arqueológicas que incluyeron identificación, mapeo y excavación. Estos trabajos de campo revelaron que el sitio presenta un carácter bastante complejo en cuanto a la formación pre-colonial, por lo que fue pertinente la clasificación de las cerámicas arqueológicas encontradas en esta área por medio de técnicas analíticas.

Los estudios se realizaron usando 127 fragmentos cerámicos que fueron examinados por el método de análisis por Activación Neutrónica Instrumental, AANI. Los resultados de las concentraciones elementales de As, Ba, Ce, Co, Cr, Cs, Eu, Fe, Hf, K, La, Lu, Na, Nd, Sb, Sm, U e Yb, Rb, Sc, Ta, Tb, Th y Zn se interpretaron por medio de métodos estadísticos multivariados, como análisis de agrupamiento y análisis discriminante, los mismos que señalaron la existencia de grupos distintos de cerámicas, confirmando los estudios culturales e históricos con relación a esas comunidades.

Área de estudio

El mapeo arqueológico de la Amazonia central se inició en 1950, con los trabajos de campo de los arqueólogos Paul Hilbert e Mário Simões del Museu Paraense Emilio Goeldi¹⁰. Investigaciones que tuvieron como objetivo clasificar la tecnología de las cerámicas encontradas en esta región. De una forma bastante genérica, esta clasificación se realizó por medio de categorías crono-estilísticas de la

of mayor and trace elements by INAA to predict the thousands year old sediment deposition environment in the Meghna river delta", *J. of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* N° 283(2), 2010, pp. 347-352.

- 8) Cfr. Casimiro Munita, "Contribuição da análise" pp. 159-181, H.M. Anawar, M.C. Freitas, "Analysis of mayor", pp. 347-352 y I.E. Stamatelatos, F. Tzika, T. Vasilopoulou, M.J.J. Koster-Ammerlaan, "Large sample neutron activation analysis of a ceramic vase", *J. of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* N° 283(3), 2010, pp. 735-740.
- 9) J.S. Machado, Montículos artificiais na Amazonia central: um estudo de caso do sítio Hatahara, Dissertação de Mestrado – Museu de Arqueologia e Etnologia, Universidade de São Paulo, MAE-USP, 2005, p.68.
- 10) *Ibidem*

variabilidad encontrada en las cerámicas de los sitios de la región, basándose en la utilización de un atributo cultural, el antiplástico. En algunos casos se consideró también la decoración.

Los arqueólogos catalogaron las cerámicas de la región apoyándose en los atributos utilizados en la producción de los artefactos, estableciendo que estos parámetros pueden revelar características culturales de un mismo grupo. Sobre todo, cuando interactúan entre sí, pueden representar una fase arqueológica. Unido a este concepto, una tradición cultural puede ser entendida como fases arqueológicas que comparten un mismo conjunto de técnicas diagnosticadas por los atributos¹¹. No obstante estas dos definiciones se encuentren insertadas en el contexto de la clasificación de las cerámicas, y todavía son motivos de intensas discusiones en arqueología, en lo que se refiere a sus significados reales.

A partir de esta clasificación se consideraron tres fases arqueológicas distintas para la Amazonia central, las que sirven de referencia para la descripción de tipologías para las cerámicas. Hasta el momento, se tiene la fase Manacapuru, fechada entre el siglo V al IX, la fase Paredón, entre el siglo VII hasta inicio del siglo XI, ambas asociadas a la tradición borde inciso, y, por último, la fase Guarita, entre el siglo X a XVI, asociada a la tradición policrómica¹².

El área de estudio de la Amazonia central es de 900 km² y se localiza próxima a la ciudad de Manaus, Estado de Amazonas. El clima característico es tropical, lluvioso y húmedo. También se observan temperaturas elevadas durante todo el año, con ocurrencia de altos índices pluviométricos en invierno y bajos índices durante el verano. Esta área está demarcada por los ríos Solimões al sur, Negro al norte y al este y al oeste por el Ariáú. Tiene dos tipos distintos de ecosistemas: ríos de aguas negras y ríos de aguas blancas¹³.

Los ríos de aguas negras tienen pequeña cantidad de peces, que forman una región de planicie poco desarrollada. El paisaje en esta región se caracteriza por poseer suelo arenoso e inundado por agua ácida y pobre en nutrientes traídos por estos ríos. Esta región es conocida como zona de tierra firme.

Por otra parte, los ríos de aguas blancas forman parte de la cuenca del río Solimões. Al contrario de los ríos de aguas negras, se trata de una región que forma planicie de cultivo, alargada y bastante desarrollada con relación a la productividad pesquera y las prácticas agrícolas, debido a la fertilización del suelo por las inundaciones. La planicie cultivable, en la Amazonia central, es extensa y llega a alcanzar

11) R.M. Latini, A.V. Bellido, M.B.A. Vasconcellos, O.F. Dias, "Classificação de cerâmicas arqueológicas da bacia amazonica", *Química Nova* N° 24(6), 2001, pp.724-729.

12) Cfr. J.S. "Machado, Montículos artificiais na Amazonia central" y E.K. Tamanaha, A.R. Py-Daniel, "Sítio Hatahara: Estruturas funerárias, residenciais ou ambos?", *Revista do Museu de Arqueologia e Etnologia* N° 8, 2009, pp. 63-73.

13) H.P. Lima, E.G. Neves, J.B. Petersen, "La fase Acutuba: um novo complexo ceramico na Amazonia central", *Arqueologia Suramericana* N° 2(1), 2006, pp. 26-52.



Vista aérea del sitio arqueológico Hatahara. (Foto E. Neves, 1999; Señalización Grosch, 2005).

algunos kilómetros. Es común en este tipo de paisaje encontrar muchos lagos, playas e islas¹⁴.

La definición de los dos tipos de ecosistemas es relevante para la comprensión de las ocupaciones humanas en la Amazonia Central. Los suelos de tierra firme, localizados próximos al río Negro, tienen baja fertilidad natural, lo que restringió el establecimiento y el desarrollo de las poblaciones en esta región. Este hecho se evidenció por la menor cantidad de fragmentos arqueológicos encontrados, como también, por la presencia de sitios arqueológicos de menor extensión. Por otro lado, cuando se compara con los sitios de planicie, se observa que estos poseen mayor cantidad de fragmentos cerámicos, como también, se nota que son de mayor extensión.

El sitio arqueológico Hatahara ocupa un área de 160.000 m². Está situado en el municipio de Iranduba, 30 km al sudoeste de Manaus, en la margen izquierda del río Solimões, próximo a la confluencia con el río Negro¹⁵. Por tratarse de una región donde son comunes las inundaciones estacionales provenientes del río Solimões, posee un suelo bastante enriquecido por depósito de nutrientes arrastrado por las inundaciones. Como se aprecia en la fotografía, el sitio está localizado en un barranco adyacente a un área de planicie.

14) Ibídem

15) L. Rebellato, Interpretando a variabilidade cerâmica e as assinaturas químicas e físicas do solo no sítio arqueológico Hatahara – AM. Dissertação de Mestrado – Museu de Arqueologia e Etnologia, MAE-USP, 2007, p. 49.

Lo que llamó la atención en el sitio fue la gran cantidad de material cerámico y de tierra negra (tipo de suelo rico en materia orgánica) presente en toda su superficie¹⁶. Probablemente, las comunidades que habitaron en este sector, además del usufructo de los productos resultantes de las prácticas agrícolas, también se beneficiaron de la gran disponibilidad y cantidad de peces ofrecida por el río Solimões.

Los estudios arqueológicos muestran que la existencia de la tierra negra es consecuencia de la ocupación humana y su desarrollo¹⁷. De esta forma, la actividad humana fue responsable de causar alteración en la composición química de la tierra negra. El análisis químico de esta tierra mostró una gran cantidad de fosfato concentrado en niveles estratigráficos que corresponden a las fases de ocupación más recientes y con mayor cantidad de fragmentos cerámicos.

Además de cerámica y tierra negra, en el sitio Hatahara existen estructuras de tierra que llegan alcanzar cerca de 1,50m de altura en el terreno. Esas estructuras recibieron el nombre de montículos artificialmente construidos¹⁸.

Estudios estadísticos

El principal objetivo en análisis de cerámicas reside en la formación de grupos significativos estadísticamente, por ese motivo se aplican métodos estadísticos en las concentraciones elementales para que se puedan correlacionar. En arqueometría se han empleado varias técnicas estadísticas multivariadas, tales como análisis de agrupamiento, análisis discriminante, análisis por componentes principales, entre otros¹⁹.

Antes de iniciar la aplicación de las técnicas estadísticas, es necesario el estudio de los valores discrepantes (*outliers*). En una base de datos, los valores discrepantes son resultados diferentes de los otros y se generan por diversos mecanismos. La presencia de valores discrepantes en una base de datos, puede llevar a falsas estimaciones e interpretaciones²⁰.

-
- 16) E.G. Neves, J.B. Petersen, R.N. Bartone, C.A. Silva, "Historical and socio cultural origins of amazonian dark earths", J. Lehmann, ed., *Amazonian dark earths origin properties management*, Kluwer Academic Publishers, Dordrescht, The Netherlands, 2003, pp. 29-50.
- 17) E.G. Neves, J.B. Petersen, R.B. Bartone, M.J. Heckenberger, "The timing of terra preta formation in the central Amazon: archaeological data from three sites" B. Glaser and W.I., Woods editores, *Amazonian dark earths: explorations in space and time*, Springer, Alemanha, 2004, pp. 125-134.
- 18) Cfr. J.S. "Machado, Montículos artificiais na Amazonia central" y L. Rebellato, "Interpretando a variabilidade cerâmica"
- 19) J.O. Santos, Casimiro Munita, R.G. Toyota, C. Vergne, R.S. Silva, Paulo M.S. Oliveira, "The archaeometry study of the chemical and mineral composition of pottery from Brazil's Northeast", *J. of Radioanalytical and Nuclear Chemistry N° 281*, 2009, pp. 189-192.
- 20) R.J. Beckman, R.D. Cook, "Outlier", *Technometrics N° 25(2)*, 1983, pp. 119-163.

La identificación de resultados discrepantes en muestras univariadas es relativamente simple. Generalmente, por simple inspección gráfica o por medio de algunos tests específicos (test de Grubbs, test de Dickson, etc.) es posible confirmar la presencia de valores discrepantes. Por otro parte, la identificación de valores discrepantes en muestras multivariadas es de extrema dificultad, porque la inspección de cada variable aislada no es suficiente para identificar una muestra discrepante.

Hay varios procedimientos estadísticos para identificar valores discrepantes en muestras que envuelven más de una variable. Algunos autores sugieren que la distancia de *Mahalanobis* (D^2) es un método eficiente para su identificación²¹. Considerando una base de datos con n muestras y p variables medidas, la distancia de Mahalanobis está dada por:

$$D_i^2 = (X_i - \bar{X})^T S^{-1} (X_i - \bar{X})$$

$$S = \sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})(X_i - \bar{X})^T / n - 1$$

Donde T es la matriz transpuesta, $X_i - \bar{X}$ es el vector de la diferencia entre las concentraciones en un grupo y la media de los valores de otro grupo y S es la varianza-covarianza del muestreo.

La identificación de los valores discrepantes por medio de D_i^2 se realiza calculando el D_i^2 para cada grupo de muestras y efectuando el test de hipótesis por medio de la comparación de este valor con el valor crítico. En la literatura, se ha sugerido que la determinación de los valores críticos de la distancia Mahalanobis puede ser efectuada por medio de la distribución F , especialmente, para pequeño número de muestras²². Wilks²³ sugirió que el valor crítico para la distancia Mahalanobis fuese calculado por medio de la expresión:

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

-
- 21) Cfr. E. Grubbs, "Sample criteria for testing outlying observations", *Annals of mathematical statistics*, 21, 1950, pp. 27-28 y M.J. Baxter, "Statistical modelling of artefact compositional data", *Archaeometry* N° 43(1), 2001, pp. 131-147.
- 22) K.I. Penny, "Appropriate critical values when testing for a single multivariate outlier by using the Mahalanobis distance", *Applied Statistica* N° 35, 1987, pp. 153-162.
- 23) S.S.Wilks, "Multivariate statistical outliers", *Sankhya* N° 25, 1963, pp. 407-426.

Donde n es el número de muestras, p es el número de variables, F es la distribución de Fischer y α el nivel de significancia.

Por otro lado, Oliveira y Munita,²⁴ estudiaron la influencia del valor crítico en la detección de valores discrepantes en arqueometría. Los autores compararon 3 criterios (test F , test del χ^2 y lambda Wilks) encontraron que el criterio de Wilks es más conveniente para este tipo de estudios.

En el caso en que D_i^2 sea mayor que el valor crítico la muestra es considerada discrepante²⁵.

En este trabajo la identificación de muestras discrepantes fue realizada por medio de la distancia Mahalanobis, siendo que el valor crítico fue calculado por medio del criterio de Wilks.

Análisis de conglomerados (*cluster analysis*)

El análisis de conglomerados es una técnica estadística multivariada usada para describir diversas técnicas numéricas con el propósito de clasificar los valores de una matriz de datos en grupos discretos. Específicamente, el objetivo es clasificar una muestra en un pequeño número de grupos mutuamente excluyentes, con base en la semejanza entre los datos²⁶.

El análisis de conglomerados generalmente envuelve por lo menos tres etapas. La primera es la medida de alguna forma de disimilitud o asociación entre los datos para determinar cuántos grupos realmente existen en el conjunto de muestras. La segunda etapa es el propio proceso de agrupamiento, en el cual los datos son divididos en grupos (conglomerados). La última etapa consiste en establecer el perfil de los datos para presentar los agrupamientos, muchas veces eso es posible aplicando análisis discriminante a los grupos identificados por la técnica de agrupamiento²⁷.

Análisis discriminante

Es una técnica estadística multivariada utilizada para discriminar muestras y/o clasificarlas en grupos previamente definidos. De esta forma, los principales objetivos de la técnica son encontrar las

24) Paulo M.S. Oliveira, Casimiro Munita, Influencia do valor crítico na detecção de valores discrepantes em arqueometria, 48ª Reunião Anual Região Brasileira da Sociedade Internacional de Biometria. Lavras, MG, 07-11 Julho, 2003, pp. 545-550.

25) S.S Wilks, "Multivariate statistical"

26) I.T. Jolliffe, B. Jones, J.T. Morgan, "Identifying influential observations in hierarchical cluster analysis", *J. of Applied Statistics* N° 22(1), 1995. pp. 61-80.

27) L. Kaufman, P.J. Rousseeuw, "Finding groups in data: An introduction to cluster analysis", New Jersey, John Wiley & Sons, 1990, pp. 342.

funciones de las variables originales (funciones discriminantes) que expliquen las diferencias entre las muestras y que permitan colocar nuevas muestras en uno de los grupos involucrados en el análisis.

Al contrario del análisis de agrupamiento, el análisis discriminante es una técnica supervisada, porque en este tipo de exploración existe la necesidad del conocimiento a priori de los grupos de los cuales forman parte las muestras.

Parte experimental

Equipamiento y preparación de las muestras

Las medidas de la actividad gama se efectuaron utilizando un detector de Ge hiperpuro de Canberra, con resolución de 1,90 keV en el pico de 1332 keV del ^{60}Co , una placa S-100 MCA de Canberra, con 8192 canales y electrónica asociada. Los espectros de rayos gama se obtuvieron y analizaron por medio del programa Genie-2000 NAA Processing Procedure, producido por Canberra.

Inicialmente, se lavaron los fragmentos cerámicos con agua Milli Q, removiendo la superficie externa con un cepillo de cerdas finas. Luego, se colocaron en estufa a 104°C por 24 horas. A continuación, la superficie externa de la cerámica se eliminó con lima rotativa de carburo de tungsteno, adaptada a un taladro eléctrico con velocidad variable, a fin de evitar cualquier contaminación. Cerca de 500 mg de muestra, en la forma de polvo, se obtuvieron haciendo 3 a 5 orificios en la parte interna del fragmento, evitando que la broca atravesase las paredes. Ese polvo fue recogido, secado en estufa a 104°C por 24 horas y almacenado en desecador²⁸.

Procedimiento analítico

Para el análisis, cerca de 100 mg de cada muestra fueron pesados en envolturas de polietileno y sellados usando un soldador eléctrico manual. Las muestras fueron envueltas en hojas de papel aluminio. Una serie de ocho muestras, juntamente con, aproximadamente, 100 mg del material de referencia Standard Reference Material – NIST-SRM 1633b Constituent Elements in Coal Fly Ash, fue utilizado como patrón. Las muestras fueron irradiadas por 8 horas en el Reactor IEA - R1m del IPEN - CNEN/SP, con un haz de neutrones térmicos del orden de $10^{12}\text{n cm}^{-2}\text{s}^{-1}$.

Se realizaron dos medidas, siendo determinados, después de siete días de decaimiento As, K, La, Lu, Na, Nd, Sb, Sm, U e Yb y, después de 25-30 días Ba, Ce, Co, Cr, Cs, Eu, Fe, Hf, Rb, Sc, Ta, Tb, Th e

28) J.O. Santos, Casimiro Munita, R.G. Toyota, C. Vergne, R.S. Silva, Paulo M.S. Oliveira, "The archaeometry", p. 189- 192.

Zn²⁹. La Tabla muestra los radioisótopos, el período de semidesintegración (T_{1/2}) y la energía gama del fotopico que se usó en el análisis. El esquema del procedimiento analítico se ilustra en las fotografías.

Elemento	Radioisótopo	T _{1/2}	E _γ (keV)
As	⁷⁶ As	26,3 h	559,1
Ba	¹³¹ Ba	11,5 d	496,3
Ce	¹⁴¹ Ce	32,5 d	145,4
Cr	⁵¹ Cr	27,7 d	320,1
Cs	¹³⁴ Cs	2,06 a	795,8
Co	⁶⁰ Co	5,27 a	1332,5
Eu	¹⁵² Eu	13,3 a	1408,0
Fe	⁵⁹ Fe	44,5 d	1099,3
Hf	¹⁸¹ Hf	42,4 d	482,2
K	⁴² K	12,4 h	1524,6
La	¹⁴⁰ La	40,3 h	1596,2
Lu	^{177m} Lu	161 d	208,4
Na	²⁴ Na	15 h	1368,6
Nd	¹⁴⁷ Nd	10,99 d	531,0
Rb	⁸⁶ Rb	18,7 d	1077,0
Sb	¹²⁴ Sb	60,2 d	1691,0
Sc	⁴⁶ Sc	83,8 d	889,3
Sm	¹⁵³ Sm	46,3 h	103,2
Ta	¹⁸² Ta	115 d	1221,4
Tb	¹⁶⁰ Tb	72,3 d	879,4
Th	²³³ Pa ¹	27,0 d	312,0
U	²³⁹ Np ²	2,4 d	228,2
Yb	¹⁷⁵ Yb	4,19 d	396,3
Zn	⁶⁵ Zn	243,9 d	1115,6

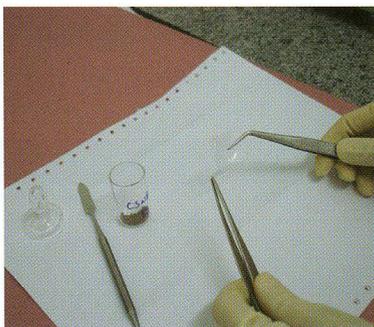
Características nucleares de los radioisótopos usados en el análisis.

¹ Th determinado por medio de la reacción $^{232}\text{Th} (n, \gamma) ^{233}\text{Th} \xrightarrow{\beta^-} ^{233}\text{Pa}$

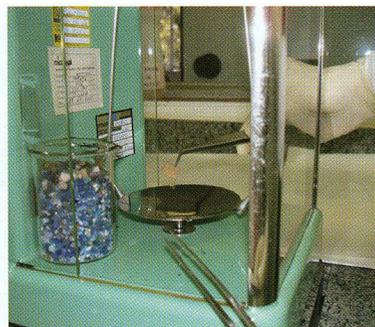
² U determinado por medio de la reacción $^{238}\text{U} (n, \gamma) ^{239}\text{U} \xrightarrow{\beta^-} ^{239}\text{Np}$



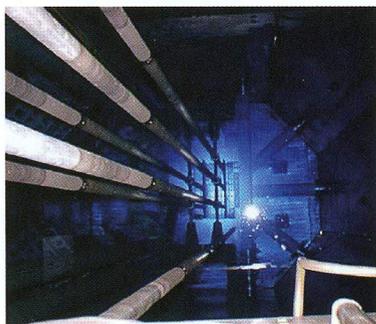
(a)



(b)



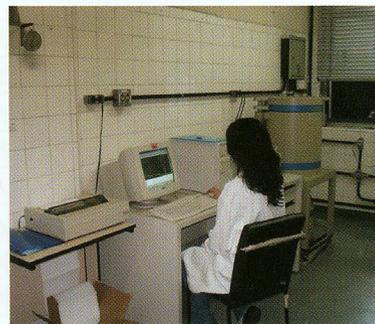
(c)



(d)



(e)



(f)

Esquema del procedimiento experimental para análisis por Activación Neutrónica Instrumental. a) Orificios en la parte interna del fragmento. b) Colocación de la muestra en envolturas de polietileno. c) Pesaje de la muestra. d) Irradiación en el reactor nuclear. e) Detector de radiación gama. f) Análisis del espectro y cálculo de la concentración.

Control de calidad analítico

La precisión, exactitud y sensibilidad del método fueron estudiadas por medio de las determinaciones 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 en el material de referencia IAEA Soil 7, *Trace Elements in Soil*. Los valores encontrados fueron comparados con los de referencia.

Resultados

Con el objetivo de estudiar el control de calidad del método analítico y escoger los elementos químicos que pueden ser usados en la interpretación de los resultados, las concentraciones elementales de As, Ce, Co, Cr, Cs, Eu, Fe, Hf, K, La, Lu, Na, Nd, Rb, Sb, Sc, Sm, Ta, Tb, Th, U, Yb y Zn del material de referencia IAEA Soil 7 fueron comparadas, estadísticamente, con los resultados de 18 muestras analizadas en nuestro laboratorio.

La precisión del método fue calculada por medio de la desviación estándar relativa, DER, que es una medida de la incertidumbre que acompaña cada uno de los 18 análisis. La DER para la mayoría de los elementos fue menor o igual a 10%. Esta precisión es considerada adecuada para escoger los elementos químicos en estudios de caracterización química de objetos arqueológicos utilizando métodos estadísticos multivariados. El elemento que presentó una DER mayor que 10% fue Sm. Los elementos Co y Ta presentaron una precisión menor que 10%; sin embargo, fueron eliminados de la base de datos porque existen evidencias de contaminación por la broca de tungsteno durante la preparación de las muestras³⁰. Zn también fue eliminado porque sufre interferencia en el espectro de rayos gama del fotopico del ⁴⁶Sc. La interferencia de la fisión de ²³⁵U en la determinación de La, Ce y Nd fue despreciable, porque la concentración de U no excedió 5 ppm y las tierras raras no estaban en un nivel extraordinariamente bajo³¹. A pesar que para los elementos As, Ba, Nd, Rb, y Sb se haya encontrado una buena precisión, estudios anteriores mostraron que no son elementos confiables para ser incluidos en la base de datos por presentar una gran dispersión en las concentraciones de esas cerámicas. Por lo tanto, los elementos escogidos usados para interpretar los resultados de las cerámicas arqueológicas fueron Ce, Cr, Cs, Eu, Fe, Hf, K, La, Lu, Na, Sc, Tb, Th, U e Yb. En la siguiente Tabla se distinguen los resultados de la media, desviación estándar y valores mínimos y máximos de las muestras de cerámicas del sitio Hatahara.

30) M. Attas, J.M. Fossey, L. Yaffe, "Corrections for drill-bit contamination in sampling ancient pottery for neutron activation analysis", *Archaeometry* N° 26(1), 1984, pp. 104-107.

31) Michael D. Glascock, "Characterization of ceramic at MURR by INAA and multivariate statistics", *Chemical characterization of ceramic paste in archaeology*, Monographs in World Archaeology, H. Neff editor, Prehistory Press, Section 1, 1992, pp. 11-26.

Elemento	Media	Desv. estándar	Mínimo	Máximo
Ce	74.72	17.98	39.5	231
Cr	61.65	7.77	40.8	81.4
Cs	6.38	1.74	2.6	10.6
Eu	1.22	0.24	0.7	2.2
Fe(%)	3.3	0.69	1.5	4.7
Hf	6.02	3.27	3.1	31.4
K(%)	1.21	0.38	0.3	2.6
La	39.32	8.47	20.1	93.9
Lu	0.45	0.12	0.3	1.2
Na(%)	0.29	0.14	0.1	0.7
Sc	14.52	1.92	9.1	19.3
Tb	0.71	0.22	0.3	1.4
Th	13.38	2.07	8.7	20
U	3.22	0.73	0.5	7.5
Yb	2.85	0.67	1.6	7.7

Resultados de la media, desviación estándar, valores mínimo y máximo de las muestras de cerámicas del sitio arqueológico Hatahara, en $\mu\text{g/g}$ a no ser indicado, para $n=127$.

Una vez que por el método de análisis por activación pueden ser medidos tanto elementos mayores como a nivel de trazas, las concentraciones de los elementos fueron convertidas a valores logaritmo con base 10 para compensar las grandes diferencias en magnitud, entre elementos que están a niveles mayores y los que están a niveles de trazas.

Posteriormente, fueron estudiadas las muestras discrepantes (outliers), por medio de la distancia de *Mahalanobis* (D), usando el criterio lambda Wilks para calcular el valor crítico. Las muestras que presentaron un valor de D mayor que el valor crítico se eliminaron. Fue calculada una nueva D con las muestras restantes. El procedimiento terminó cuando el valor de D calculado fue menor que el valor crítico. Por medio de este cálculo fue posible encontrar 7 muestras discrepantes, las mismas que fueron eliminadas de la base de datos.

Después de remover de la base de datos las muestras discrepantes, los resultados de las concen-

traciones elementales de 120 muestras fueron sometidos a análisis de conglomerados. Se sabe que con diferentes métodos de análisis de conglomerados, aplicados a los mismos resultados, se obtienen diferentes estructuras en los resultados. En este trabajo se usó el método de Ward y la similitud entre las muestras se midieron por medio de la distancia Euclidiana al cuadrado porque es el método más aplicado en arqueometría debido a que enfatiza la diferencia entre las variables. La Figura 1 muestra el dendrograma para el análisis de conglomerados de las 120 muestras y se revelan las semejanzas entre las muestras de cerámicas. Como se aprecia, las muestras se separan en 5 grupos bien definidos, indicando la semejanza en la composición química entre las muestras de un mismo grupo. Esto permite inferir que existen 5 fuentes distintas de materia prima usada en la fabricación de los artefactos cerámicos del sitio Hatahara.

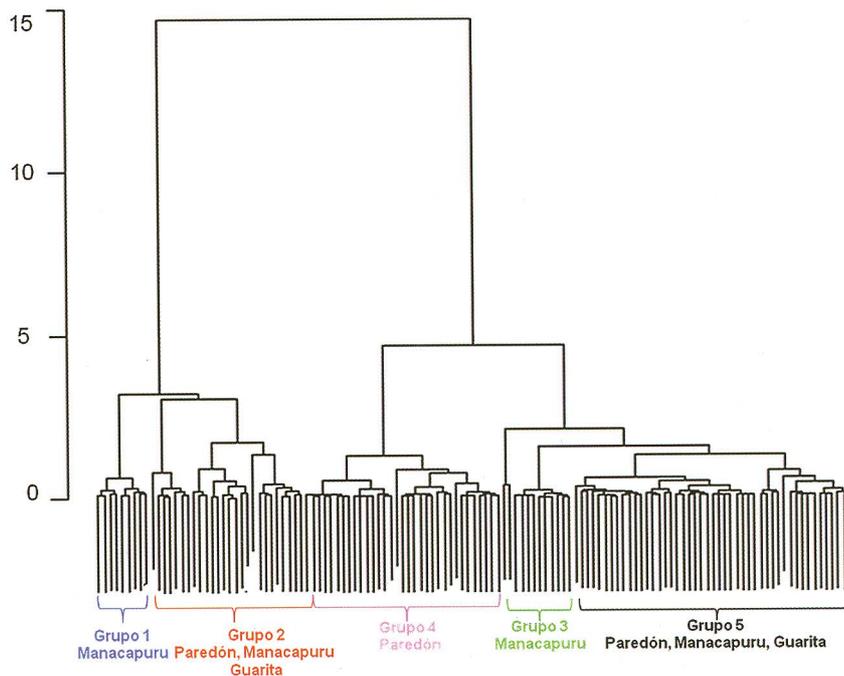


Figura 1. Dendrograma de las muestras de cerámica del sitio arqueológico Hatahara usando método de Ward y distancia Euclidiana al cuadrado.

Una vez que el método de análisis de agrupamiento ofreció una visión general de clasificación de las cerámicas, los resultados se sometieron a análisis discriminante. La Figura 2 muestra el gráfico de la función discriminante 1 versus la función discriminante 2, en la cual se observa claramente 5 grupos de muestras.

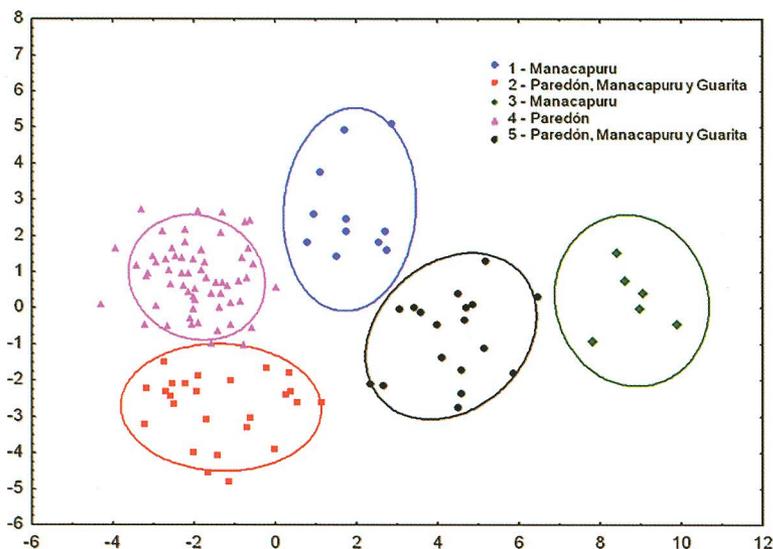


Figura 2. Función discriminante 1 vs función discriminante 2 para las muestras de cerámica del sitio arqueológico Hatahara. Las elipses representan un nivel de confianza de 85%.

Desde el punto de vista arqueológico, en el sitio Hatahara existieron tres ocupaciones distintas. Con base en el perfil estratigráfico, a aproximadamente 2,30 m de profundidad se encontró una camada con espesura de 50 cm. Se trata de una capa compuesta de poco material cerámico y que fue relacionada a la fase Manacapuru, cuyo período de ocupación se extendió del siglo V al IX. En esta fase se encontraron cerámicas de diversas formas y decoradas con figuras abstractas, zoomorfas y antropomorfas. El antiplástico que aparece en las cerámicas es de espículas de esponjas³². Las cerámicas de

32) Cfr. H.P. Lima, E.G. Neves, J.B. Petersen, "La fase Acutuba" y E.K. Tamanaha, Ocupação Polícroma no Médio e Baixo rio Solimões, Estado do Amazonas. Relatório de mestrado submetido à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP), 2010.

esta fase fueron identificadas en los grupos 1 y 3 en las Figuras 1 y 2. La composición química de estas cerámicas reveló el uso de un tipo diferente de arcilla. Los estudios tipológicos también señalaron la existencia de algunas diferencias entre estas cerámicas. Las del grupo 1 son con borde simple, incisiones paralelas y curvilíneas. Por otra parte, las cerámicas del grupo 3 poseen deformaciones labiales con canales e incisiones paralelas.

Luego encima, se encuentra la segunda camada situada entre 1,80 a 1,10 m de profundidad, ocupando un espesor de 70 cm. En esta camada se encontró tierra negra parcialmente mezclada con suelo arcilloso amarillo en su parte inferior y tierra negra en su parte superior. Las cerámicas de esta camada se asociaron a la fase Paredón. El período de ocupación se extendió desde el final del siglo VII hasta el siglo XI.

Superpuesta, se encuentra una capa con espesor de 60 cm con alta densidad de cerámicas de las fases Paredón y Guarita, que confirmó los resultados de las concentraciones elementales determinada por AAN y corresponden a los grupos 2 y 5 (Figuras 1 y 2). En la estratigrafía de esta camada, teniendo en cuenta la densidad, tamaño y la disposición de los fragmentos cerámicos, se encontraron 3 subcamadas. La primera subcamada con grandes fragmentos de la fase Paredón. En la siguiente subcamada, camada intermedia, se encontró poca densidad de cerámicas, tierra negra y restos de fauna. Por último en la primera subcamada, se localizó, nuevamente alta densidad de fragmentos cerámicos de las fases Paredón y Guarita. Estos resultados se reflejaron tanto en el gráfico de agrupamiento cuanto en el de análisis discriminante, conforme muestran los grupos 2 y 5. En el gráfico de las funciones discriminantes se observa que en la fabricación de las cerámicas de esta fase, se empleó arcilla de los mismos depósitos usados por las comunidades de las fases Manacapuru y Guarita.

Si se compara con otros complejos cerámicos de la Amazonia, la diversidad entre las cerámicas de la fase Paredón es poco significativa. Las formas más comunes son vasos con alza (fruteras) y grandes urnas funerarias. La decoración es con pintura roja con motivos geométricos en espiral. Esto se puede confirmar en el grupo 4 de la Figura 2, donde se señala que la mayor densidad de cerámicas se encuentra en esta fase. Esto se debe a que existe, proporcionalmente, en el sitio Hatahara, un predominio de cerámicas Paredón.

Por último, la ocupación más reciente en la Amazonia central está representada por la fase Guarita que se desarrolló entre los siglos X al XVI. En el sitio Hatahara corresponde a la capa que se extiende desde la superficie hasta una profundidad de 50 cm. Los resultados de la composición elemental de los fragmentos cerámicos corresponden al grupo 5 (Figuras 1 y 2). En ese grupo se encuentran en una

proporción menor cerámicas de las fases Paredón y Manacapuru. Las cerámicas de la fase Guarita están dispersas por todo el sitio caracterizadas por la pintura policrómica (roja y negra) sobre engobe blanco. Las vasijas son características porque presentan flanges mesiais, decoración con canales y las urnas funerarias son antropomorfas. El antiplástico más usado fue de cenizas de árbol.

La tradición policrómica de la Amazonia se distribuyó desde la isla de Marajó hasta el alto Amazonas. Las cerámicas de esta tradición fueron producidas por medio de técnicas complejas de decoración. Están asociadas a enterramientos en urnas, en sitios de gran extensión y por un largo período de ocupación³³.

La presencia de cerámicas en un mismo grupo con clasificación tipológica distinta, como muestra el sitio Hatahara, indica la existencia de fases distintas de ocupación, con la misma fuente de materia prima usada en la fabricación de los tiestos. Indica también, la permanencia de comunidades concomitantes y con patrones de comportamiento semejantes a las comunidades que se desarrollaron en el sitio Hatahara.

Conclusión

La aplicación del método de análisis por Activación Neutrónica Instrumental en 127 muestras de cerámicas del sitio arqueológico Hatahara, situado en la Amazonia central, permitió identificar la existencia de tres grupos distintos de cerámicas. Estos resultados confirmaron los estudios tecno-tipológicos en las muestras, que indican que el sitio tuvo tres fases culturales de ocupación, llamadas de Manacapuru, Paredón y Guarita.

33) H.P. Lima, E.G. Neves, J.B. Petersen, "La fase Acutuba"

Bibliografía

- Anawar, H.M., Freitas, M.C., "Analysis of mayor and trace elements by INAA to predict the thousands year old sediment deposition environment in the Meghna river delta", *J. of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* N° 283(2), 2010, pp. 347-352.
- Attas, M., Fossey, J.M., Yaffe, L., "Corrections for drill-bit contamination in sampling ancient pottery for neutron activation analysis", *Archaeometry* N° 26(1), 1984, pp. 104-107.
- Baxter, M.J., "Statistical modelling of artefact compositional data", *Archaeometry* N° 43(1), 2001, pp. 131-147.
- Beckman, R.J., Cook, R.D., "Outlier", *Technometrics* N° 25(2), 1983, pp. 119-163.
- Benedetto, G.E., Acquafredda, P., Masieri, M., Quarta, G., Sabbatini, L., Zambonin, P.G., Tite, M., Walton, M., "Investigation on Roman lead glaze from Canosa: results of chemical analyses", *Archaeometry* N° 46(4), 2004, pp. 615-624.
- Caley, E.R., "Klaproth as a pioneer in the chemical investigation of antiquities", *J. of Chemical Education* N° 26, 1949, pp. 242-247;268.
- Felicíssimo, M.P., Peixoto, J.L., Pireaux, J.J., Demortier, G., Rodrigues, U.P.E., "PIXE and PIGE analysis of pre-colonial pottery from Pantanal-MS, Brazil", *J. of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* N° 267(1), 2005, pp. 209-217.
- Gardans, J., Montes, E., Penuelas, J., "Determination of As, Cd, Cu, Hg and Pb in biological samples by modern electrothermal atomic absorption spectrometry", *Spectrochimica Acta Part B - Atomic Spectroscopy* N° 65(2), 2010, pp. 97-112.
- Gluscock, Michael D., "Characterization of ceramic at MURR by INAA and multivariate statistics", *Chemical characterization of ceramic paste in archaeology*, Monographs in World Archaeology, H. Neff editor, Prehistory Press, Section 1, 1992, pp. 11-26.
- Grubbs, E., "Sample criteria for testing outlying observations", *Annals of mathematical statistics* N° 21, 1950, pp. 27-28.
- Jolliffe, I.T., Jones, B., Morgan, J.T., "Identifying influential observations in hierarchical cluster analysis", *J. of Applied Statistics* N° 22(1), 1995, pp. 61-80.
- Kaufman, L., Rousseeuw, P.J., "Finding groups in data: An introduction to cluster analysis", New Jersey, John Wiley & Sons, 1990, pp. 342.
- Latini, R.M., Bellido, A.V., Vasconcellos, M.B.A., Dias, O.F., "Classificação de cerâmicas arqueológicas da bacia amazonica", *Química Nova* N° 24(6), 2001, pp.724-729.
- Lima, H.P., Neves, E.G., Petersen, J.B., "La fase Acutuba: um novo complexo ceramico na Amazonia central", *Arqueologia Suramericana* N° 2(1), 2006, pp. 26-52.
- Machado, J.S., Montículos artificiais na Amazonia central: um estudo de caso do sítio Hatahara, Dissertação de Mestrado – Museu de Arqueologia e Etnologia, Universidade de São Paulo, MAE-USP, 2005, p.68.
- Munita, Casimiro, Silva, M.A., Silva, S.A., Oliveira, Paulo M.S., "Archaeometric study of clay deposits from the indigenous land of the Asurini do Xingu", *Instrumentation Science and Technology* N° 33, 2005, pp. 169-181.
- Munita, Casimiro "Contribuição da análise por ativação com nêutrons a estudos arqueométricos: estudo de caso", *Canindé* N° 6, 2005, pp. 159-181.
- Munita, Casimiro A. Nascimento, S.B. Schreiber, S. Luna, Paulo M.S. Oliveira, "Chemical study of some ceramics from Brazilian Northeast", *J. of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* N° 259(2), 2004, pp. 305-309.
- Neves, E.G., Petersen, J.B., Bartone, R.B., Heckenberger, M.J., "The timing of terra preta formation in the central Amazon: archaeological data from three sites" B. Glaser and W.I., Woods editores, *Amazonian dark earths: explorations in space and time*, Springer, Alemanha, 2004, pp. 125-134.
- Neves, E.G., Petersen, J.B., Bartone, R.N., Silva, C.A., "Historical and socio cultural origins of amazonian dark earths", J. Lehmann, ed., *Amazonian dark earths origin properties management*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, The Netherlands, 2003, pp. 29-50.

- Oliveira, Paulo M.S., Munita, Casimiro, Influencia do valor crítico na detecção de valores discrepantes em arqueometria, 48ª Reunião Anual Região Brasileira da Sociedade Internacional de Biometria. Lavras, MG, 07-11 Julho, 2003, pp. 545-550.
- Penny, K.I., "Appropriate critical values when testing for a single multivariate outlier by using the Mahalanobis distance", *Applied Statistical N° 35*, 1987, pp. 153-162.
- Rebellato, L., Interpretando a variabilidade cerâmica e as assinaturas químicas e físicas do solo no sítio arqueológico Hatahara – AM. Dissertação de Mestrado – Museu de Arqueologia e Etnologia, MAE-USP, 2007, p. 49.
- Santos, J.O., Munita, Casimiro, Toyota, R.G., Vergne, Silva, R.S., Oliveira, Paulo M.S., "The archaeometry study of the chemical and mineral composition of pottery from Brazil's Northeast", *J. of Radioanalytical and Nuclear Chemistry N° 281*, 2009, pp. 189-192.
- Smirnova, E.V., Flem, B., Anchutina, E.A., Mysovskaya, I.N., Lozhkin, V.I., Petrov, L. L., "Determination of REE, Y, Nb, Zn, Hf, Ta, Th and U in geological reference materials LSCH- 1 and Amf-1 by solution and laser ablation ICP-MS", *Geostandards and Geoanalytical Research N° 34*(1), 2010, pp. 49-65.
- Stamatelatos, I.E., Tzika, F., Vasilopoulou, T., Koster-Ammerlaan, M.J.J., "Large sample neutron activation analysis of a ceramic vase", *J. of Radioanalytical and Nuclear Chemistry N° 283*(3), 2010, pp. 735-740.
- Tamanaha, E.K., Py-Daniel, A.R., "Sítio Hatahara: Estruturas funerárias, residenciais ou ambos?", *Revista do Museu de Arqueologia e Etnologia N° 8*, 2009, pp. 63-73.
- Tijani, M.N., Nton, M.E., Kitagawa, R., "Textural and geochemical characteristics of the Ajali Sandstone, Anambra Basin, SE Nigeria: Implication for its provenance", *Comptes Rendus Geoscience N° 342*(2), 2010, pp. 136-150.
- Wilks, S.S., "Multivariate statistical outliers", *Sankhya N° 25*, 1963, pp. 407-426.
- Tamanaha, E.K., Ocupação Polícroma no Médio e Baixo rio Solimões, Estado do Amazonas. Relatório de mestrado submetido à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP), 2010.