

STUDY OF THE TEMPER EFFECT IN MARAJOARA CERAMICS

R.G. Toyota, C.S. Munita, E.G. Neves, C.C. Demartini

ABSTRACT

Chemical characterization of ceramic fragments is of great importance in archeology, due to the fact that relevant aspects of the ancient people can be clarified. Ceramics basically consist of a paste of clay with added temper. The presence of the temper can modify the chemical composition of the ceramic fragments, altering their characterization due to temper being a modifier of the natural composition of the clay used. Therefore, it is necessary to study its effect in the concentration of the inorganic elements in the ceramics. In this work, 161 Marajoara ceramic fragments were analyzed by instrumental neutron activation analysis (INAA) to determine the As, Sa, Ce, Co, Cr, Cs, Eu, Fe, Hf, K, La, Na, Nd Rb, Sb, Sc, Sm, Ta, Tb, Th, U, Yb and Zn concentrations, with the purpose of studying the dilution effect provoked by temper. The analytical method is indicated for this kind of study because it presents high sensitivity, accuracy and precision in the determination of chemical elements to the level of trace and ultra trace elements, essential characteristics in the study of small concentration variations provoked by temper. The dilution factor was studied using a modified Mahalanobis filter. The data were interpreted through discriminant analysis.

Keywords: archaeometry, Mahalanobis filter, ceramics, temper, discriminant analysis

Palavras-chave: arqueometria, Filtro Mahalanobis, cerâmica, tempero, análise discriminante

ESTUDO DO EFEITO DO TEMPERO NA CERÂMICA MARAJOARA

R.G. Toyota¹, C.S. Munita¹, E.G. Neves², C.C. Demartini²

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

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

INTRODUÇÃO

Os vestígios de origem cerâmica são os mais comumente encontrados nas escavações arqueológicas, como resultado da alta resistência ao meio. Em virtude de sua abundância e durabilidade, a cerâmica é um indicador extremamente importante das interações sócio-culturais e econômicas dos povos que a utilizaram.

A Arqueometria é um ramo da ciência que estuda as propriedades físico-químicas dos diversos vestígios de origem arqueológica. A arqueometria faz uso de diversas técnicas físicas e químicas para se obter o máximo de informações em relação aos materiais em estudo. Em especial, as técnicas de caracterização química dos vestígios cerâmicos têm sido intensivamente utilizadas, em virtude das diversas hipóteses que podem ser esclarecidas (Munita *et al.*, 2000).

A cerâmica é constituída, basicamente, por uma mistura de argila e õtemperoö. A utilização de tempero em pastas cerâmicas é uma prática comum, tradicional na sua manufatura. õTemperarö nada mais é do que a adição de materiais não-plásticos à argila formando uma pasta que, posteriormente, será moldada dando origem aos artefatos cerâmicos. Para a obtenção de uma cerâmica resistente, o aditivo (õtemperoö) adicionado à argila deve ter coeficiente de expansão térmica semelhante ao da argila, evitando-se, desta forma, rachaduras ocasionadas por tensões no material. Os materiais não-plásticos podem ser constituídos por

cinzas, pedras vulcânicas, areia, conchas, pedras calcárias, materiais orgânicos, entre outros. As conchas têm sido muito utilizadas nas cerâmicas pré-coloniais.

Um fator importante a ser considerado é a necessidade de se diferenciar o aditivo adicionado à argila e a ocorrência natural de materiais não-plásticos. O tempero colocado na argila modifica sua composição química natural, diferentemente do que acontece quando há a ocorrência natural de materiais não-plásticos, uma vez que isso não altera a sua composição química porque acompanha todo o processo de fabricação da peça. Entretanto, o efeito do tempero utilizado na produção da cerâmica, pode alterar a composição química da pasta, e, conseqüentemente, dificultar ou modificar sua caracterização (Neff *et al.*, 1988).

Neste estudo 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 um conjunto de 161 fragmentos cerâmicos Marajoara, por meio da técnica analítica de análise por ativação com nêutrons (INAA). Atualmente, o INAA é uma das técnicas analíticas mais bem sucedida nos estudos de análise composicional (Munita *et al.*, 2004). Por meio desse método analítico é possível determinar, simultaneamente, mais de 30 elementos ao nível de traços ou ultra-traços, com alta precisão e exatidão. Além dessas vantagens, por ser uma técnica instrumental, o INAA apresenta uma relativa facilidade na preparação das amostras, o que resulta na redução dos erros experimentais e no tempo de análise, permitindo que um número maior de amostras sejam analisadas.

O estudo de elementos químicos que estão ao nível de traços na matéria-prima usada na preparação dos fragmentos cerâmicos pode apresentar uma composição química única, podendo servir como indicadores da fonte de matéria-prima utilizada nas peças (Schwedt & Mommsen, 2004). Em geral, para se avaliar se uma amostra em particular pertence a um determinado grupo, é indicado o uso do filtro *Mahalanobis* (Harbottle, 1976). Este método serve para testar a hipótese de uma amostra pertencer a um grupo, e pode ser aceita ou rejeitada em um determinado nível de confiança. A distância *Mahalanobis* quadrática é dada por:

$$d_M^2(\bar{x}, \bar{y}) = (\bar{x} - \bar{y}) S_Y^{-1} (\bar{x} - \bar{y}) \quad (1)$$

onde ^t denota a matriz transposta, \bar{x} é o vetor da amostra no espaço m-dimensional que contém as concentrações de m elementos (vetor da média das amostras), \bar{y} é o vetor da média de todo o grupo e S_Y é a matriz de covariância do grupo que contém o quadrado da dispersão na diagonal. A equação 1 é a distância quadrática da amostra \bar{x} ao ponto médio do grupo \bar{y}

em unidades de dispersão do grupo ao longo da linha que une \bar{x} e \bar{y} . Para uma dada S_Y , a expressão 1 obedece a distribuição χ^2_m para os membros do grupo. O índice m proporciona o número de graus de liberdade.

Durante a produção cerâmica, com a adição de temperos na argila, os valores das concentrações elementares presentes na cerâmica podem ser diluídos, gerando distorções nas análises estatísticas dos dados quando são usados, por exemplo, análise de conglomerados, análise de componentes principais, discriminante, etc. Neste caso, faz-se necessário aplicar o filtro modificado *Mahalanobis*, que inclui as incertezas das medidas, como um parâmetro da dissimilaridade das amostras (Beier & Mommsen, 1994), que pode ser usada para verificar se uma amostra pertence a um dado grupo. Uma versão simplificada, sem considerar a correlação é dada pela expressão :

$$d_{M+U,n.c,dil,red}^2(\bar{x}, \bar{y}) = \frac{1}{m-1} \sum_{k=1}^m \frac{(f_0 x_k - y_k)^2}{f_0^2 \sigma_{xk}^2 + \sigma_{yk}^2} \quad (2)$$

onde x_k e y_k são os valores das concentrações do elemento k nas amostras ou grupos x e y , σ_{xk} e σ_{yk} são as incertezas correspondentes. O fator f é o melhor ajuste relativo, também chamado de fator de diluição, que é aplicado a cada conjunto de dados de cada amostra. O efeito de diluição pode ter várias razões, entre elas, diluição provocada pelo tempero durante o processo de produção, erro na análise, alteração da concentração por lixiviação, erro na pesagem, etc.

O f entre duas amostras x e y pode ser calculado por meio da expressão:

$$\frac{\partial}{\partial f} \left[(f\bar{x} - \bar{y})(f^2 S_x + S_y)^{-1} (f\bar{x} - \bar{y}) \right] = 0 \quad (3)$$

incluindo as matrizes de covariâncias básicas e detalhes dos métodos matemáticos podem ser encontrados em Beier e Mommsen 1994.

PARTE EXPERIMENTAL

Equipamento e Preparação das Amostras

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 ^{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.

Os fragmentos cerâmicos foram, inicialmente, lavados com água Milli Q, removendo-se a superfície externa com uma escova de cerdas finas. Os fragmentos foram colocados em estufa a 104°C por 24 horas. A seguir, a superfície externa da cerâmica foi eliminada com lima rotativa de carbeto de tungstênio, adaptada a uma furadeira com velocidade variável, a fim de se evitar qualquer contaminação. Cerca de 500 mg 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. Esse pó foi, então, recolhido, secado em estufa a 104°C por 24 horas e armazenado em dessecador (Munita *et al.*, 2003).

Procedimento Analítico

Para a análise, cerca de 100 mg de cada amostra foram pesados em invólucros de polietileno e selados, usando-se ferro para solda. Os invólucros foram envolvidos em folhas de papel alumínio. Uma série de oito amostras, juntamente com, aproximadamente, 100 mg do material de referência Standard Reference Material ó NIST-SRM 1633b Constituent Elements in Coal Fly Ash, foi utilizado como padrão. As amostras foram submetidas à irradiação por 8 horas no Reator IEA - R1m do IPEN - CNEN/SP, sob um fluxo de nêutrons térmicos da ordem de $10^{12} \text{ n cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$.

Foram realizadas duas medidas, 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 (Munita, 2005).

Controle de Qualidade Analítica

A precisão, exatidão e a sensibilidade do método foram estudadas por meio das 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.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Com o propósito de estudar o controle de qualidade do método analítico foram determinadas as concentrações 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 18 amostras do material de referência IAEA Soil 7. A partir destes dados foram calculados alguns parâmetros estatísticos como a média, o desvio padrão, o nível de confiança da média, a homogeneidade no conjunto de resultados, a precisão e a exatidão. Os resultados mostraram que a maioria dos elementos apresentou 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, utilizando métodos estatísticos multivariados (Munita *et al.*, 2000).

Elementos como Co e Ta embora tenham apresentado uma precisão menor que 10%, foram eliminados porque existem evidências de contaminação pela broca de tungstênio durante a preparação da amostra (Attas *et al.*, 1984). O Zn também foi eliminado porque sofre interferência no espectro de raios gama do pico do Sc (Perlman & Asaro, 1971). Embora o As, Nd, Ba, Sb e Rb apresentem uma 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 utilizados foram Na, K, La, Yb, Lu, U, Sc, Cr, Fe, Cs, Ce, Eu, Tb, Hf, Th.

Inicialmente, os dados das concentrações elementares das amostras de fragmentos cerâmicos Marajoara (161) foram transformados 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 se 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 logaritma é que tende a estabilizar a variância das variáveis, as que teriam aproximadamente igual peso em uma análise estatística multivariada.

O estudo dos valores discrepantes, outliers, foi realizado por meio da distância *Mahalanobis* utilizando-se como valor crítico o critério lambda *Wilks* (Penny, 1987). Para o conjunto das amostras o valor crítico foi de 37,81 e as amostras que apresentaram valores da distância *Mahalanobis* maiores que o valor crítico foram eliminadas. Após a eliminação das amostras discrepantes, no novo conjunto de dados foi calculada, novamente, a distância *Mahalanobis*. Este processo se repetiu até que todas as amostras apresentassem valores da distância *Mahalanobis* inferior ao valor crítico. Ao todo foram encontradas 12 amostras discrepantes.

A seguir foi realizada uma classificação preliminar por meio de análise de conglomerados pelo método de *Ward* e da distância *Euclidiana*.

O dendograma mostrou a existência de dois grupos bem definidos. Com o propósito de confirmar a existência dos dois grupos, os dados foram estudados por meio da análise discriminante. Na Figura 1, apresenta-se o gráfico da função discriminante 1 versus a função discriminante 2, com um nível de confiança de 95%. No gráfico, pode-se verificar, claramente, que as concentrações elementares dos fragmentos cerâmicos Marajoara dividem-se em dois grupos bem definidos.

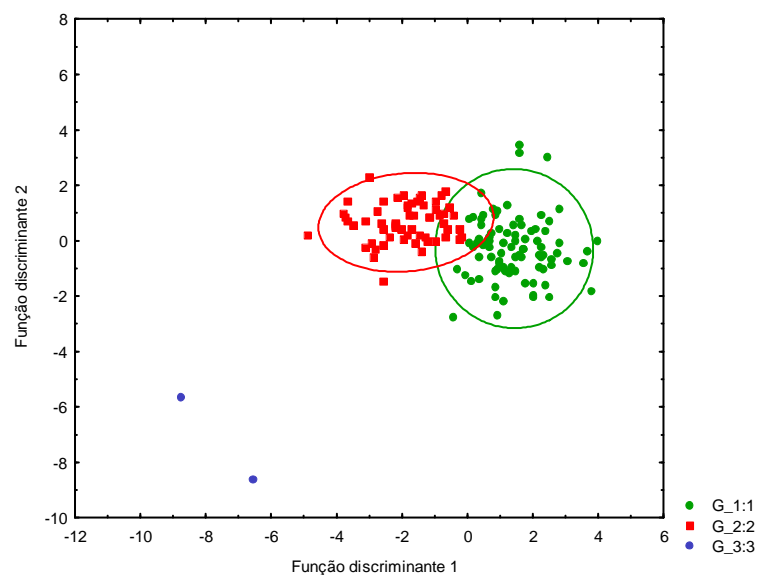


Figura 1. Gráfico da função discriminante 1 versus a função discriminante 2. As elipses representam um nível de confiança de 95%.

Com o intuito de verificar a influência do tempero adicionado na cerâmica, esse conjunto de dados foi submetido ao filtro modificado *Mahalanobis*, obtendo-se, desta forma, um novo conjunto de concentrações elementares. As concentrações corrigidas foram estudadas por meio da análise discriminante. Novamente, a análise de conglomerados mostrou a existência de dois grupos. Na Figura 2, apresenta-se o gráfico da função discriminante 1 versus a função discriminante 2, com um nível de confiança de 95% para os valores calculados a partir da distância modificada *Mahalanobis*.

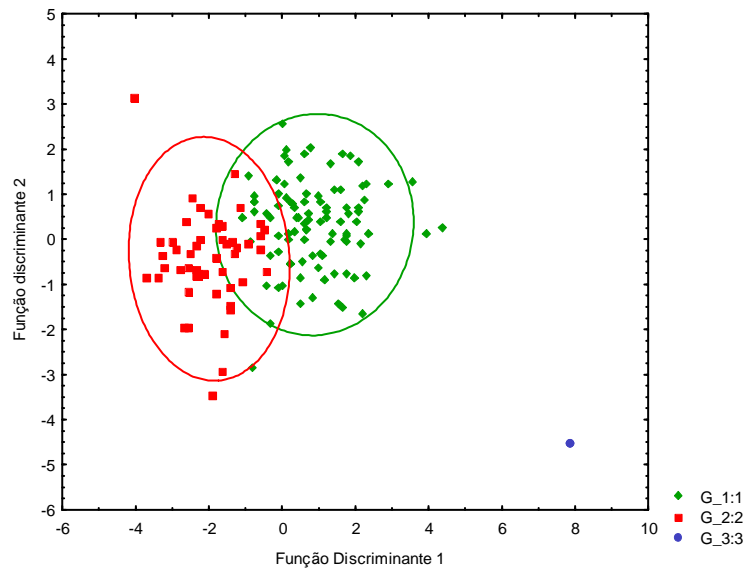


Figura 2. Gráfico da função discriminante 1 versus a função discriminante 2. As elipses representam um nível de confiança de 95% para os valores calculados a partir da distância modificada *Mahalanobis*.

Comparando-se os dois gráficos, pode-se constatar que não há influência do tempero nas amostras analisadas, visto que, os gráficos apresentam dois grupos com distribuições e agrupamentos muito semelhantes.

CONCLUSÕES

Neste trabalho verificou-se que a precisão do método analítico para os elementos estudados foi boa. A análise discriminante mostrou a existência de dois grupos, indicando que foram utilizadas diferentes matérias-primas na produção das peças. O efeito do tempero, assim como o erro na análise, estudado por meio do filtro modificado de Mahalanobis, mostrou, claramente, que não é significativo.

No futuro, estudos complementares por meio de outras técnicas analíticas serão realizadas nas amostras com o intuito de complementar os estudos realizados neste trabalho.

Agradecimentos

CNPq Processo 135731/2006-2, FAPESP Processo 06/58555-4 e 06/57343-3, AIEA Contrato BRA 13048 e H. Mommsen pelo programa SEARCH.

REFERÊNCIAS

- ATTAS, M. FOSSEY, JM. YAFFE, L. õCorrections for drill-bit contamination in sampling ancient pottery for neutron activation analysisö. **Archaeometry**. 26(1), p.104-107, 1984.
- BEIER, T. MOMMSEN, H. õModified Mahalanobis filters for grouping pottery by chemical compositionö. **Archaeometry**. 36(2), p.287-306, 1994.
- HARBOTTLE, G. õActivation analysis in archaeologyö. In NEWTON, G.W.A. (ed). *Radiochemistry*. London: Chem. Soc., 1976. 3, p.33-72.
- MUNITA, CS. PAIVA, RP. ALVES, MA. OLIVEIRA, PMS. MOMOSE, EF. õContribution of neutron activation analysis to archaeological studiesö. **J. Trace Microprobe Tech**. 18(3), 381-387, 2000.
- MUNITA, CS. PAIVA, RP. ALVES, MA. OLIVEIRA, PMS. MOMOSE, EF. õProvenance study of archaeological ceramicö. **J. Trace Microprobe Tech**. 21(4), p.697-695, 2003.
- MUNITA, CS. NASCIMENTO, A. SCHREIBER, SB. LUNA, S. OLIVEIRA, PMS. õChemical study of some ceramics from Brazilian Northeastö. **J. Radioanal. Nucl. Chem**. 259(2), p.305-309, 2004.
- MUNITA, CS. õContribuição da análise por ativação com nêutrons a estudos arqueométricos: estudo de casoö. **Canindé**. 6, p.159-181, 2005.
- NEFF, H. BISHOP, RL. SAYRE, ED. õA simulation approach to the problem of tempering in compositional studies of archaeological ceramicsö. **J. Archaeol. Sci**. 15, p.159-172, 1988.
- PENNY, KI. õAppropriate critical values when testing for a single multivariate outlier by using the Mahalanobis distanceö. **Applied Statistical**. 35, p.153-162, 1987.
- PERLMAN, I. ASARO, F. (eds.). **Science and Archaeology**. London: RH Brill, 1971.
- SCHWEDT, A. MOMMSEN. H. õClay paste mixtures identified by neutron activation analysis in pottery of a roman workshop in Bonn, Germanyö. **J. Archaeol. Sci**. 31, p.1251-1258, 2004.