

POTENCIALIDADES DA ANÁLISE POR ATIVAÇÃO COM NÊUTRONS INSTRUMENTAL EM ESTUDOS DE CERÂMICAS ARQUEOLÓGICAS

Rosemeire P. Paiva*, Casimiro S. Munita*, Marcia A. Alves**

*Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - CNEN/SP
Caixa Postal 11049
05422-970, São Paulo, SP, Brasil

**Museu de Arqueologia e Etnologia - USP
Av. Prof. Almeida Prado, 1466 - 05508-900 - São Paulo, SP, Brasil

RESUMO

Neste trabalho foi feita a avaliação da exatidão, precisão e sensibilidade do método de AANI para a determinação simultânea 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 amostras de cerâmica. Para isso foram analisadas 2 amostras de argila: um material de referência (Brick Clay-NIST-SRM-679), e uma amostra de concentração conhecida (Ohio Red Clay). Fragmentos de cerâmica arqueológica do sítio de Água Limpa, Monte Alto, SP foram analisados. As cerâmicas arqueológicas são produto de atividades cotidianas de sociedades pretéritas, sem escrita e em processo de sedentarização. As informações sobre a composição química das cerâmicas são usadas para identificar fontes de matéria prima e estudar modelos de produção e distribuição que permitem reconstituir o desenvolvimento e a integração socio-cultural de sociedades já extintas.

Palavras Chaves: cerâmica arqueológica, elementos-traço, análise por ativação com nêutrons

I. INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, a caracterização química de cerâmicas arqueológicas e a identificação de suas fontes de matéria prima tem despertado muito interesse [1-4]. Os vestígios arqueológicos são produtos de atividades cotidianas de sociedades pretéritas e sem escrita e indicadora da existência de sociedades em processos de sedentarização e com desenvolvimento de uma agricultura, incipiente ou avançada. Portanto, podem contribuir para elucidar aspectos importantes de uma comunidade pré-histórica.

A tecnologia de produção da cerâmica é elemento identificador de grupos étnicos aos quais pertenceram, sendo importante o conhecimento das fontes de matéria prima, das técnicas de produção e dos sistemas de distribuição, em distintas culturas pré-históricas. Assumindo que as cerâmicas feitas com argilas da mesma fonte têm composição química similar [4-6], os arqueólogos têm uma ferramenta poderosa para diferenciar

se a cerâmica é de produção local ou não. Essas informações são usadas para estudar modelos de produção e distribuição que permitem reconstruir o desenvolvimento e a integração socio-cultural da sociedade.

Para isso, a técnica analítica deve ser suficientemente sensível para poder determinar as diferenças entre as amostras, freqüentemente pequenas, e entre produtos feitos de diferentes matérias primas. A sensibilidade, precisão e exatidão de uma técnica analítica para a análise de vestígios cerâmicos desempenha um papel significativo quando os resultados são interpretados por meio de métodos estatísticos multivariados [7]. Pequenas diferenças na concentração dos elementos traço chegam a ser significativas quando os estudos estão direcionados para comparar cerâmicas produzidas com fontes de argila em uma determinada área geológica.

A análise por ativação com nêutrons instrumental (AANI) é especialmente conveniente para esse propósito por ser uma técnica analítica multielementar, não-destrutiva e requerer pequena quantidade de amostra, o que

é particularmente importante em se tratando de material arqueológico.

Além disso, é uma técnica que apresenta alta sensibilidade, precisão e exatidão para vários elementos em diferentes tipos de matrizes.

Neste trabalho foi feita a avaliação da exatidão, precisão e sensibilidade do método de AANI para a determinação simultânea de 25 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 em amostras de cerâmica. Para isso foram analisadas 2 amostras de argila: um material de referência (Brick Clay-NIST-SRM-679), e uma amostra de concentração conhecida (Ohio Red Clay), com o propósito de verificar se os níveis de precisão e sensibilidade requeridos em estudos de cerâmicas arqueológicas estavam sendo atingidos.

O método foi, então, empregado para a análise de algumas amostras de cerâmica arqueológicas brasileiras, coletadas no âmbito do projeto de pesquisa arqueológica Turvo, sob responsabilidade de Alves [8], com o objetivo de demonstrar a aplicabilidade do método a este tipo de estudo.

II. PARTE EXPERIMENTAL

Amostragem. Os fragmentos cerâmicos analisados neste trabalho foram coletados no sítio de Água Limpa, Município de Monte Alto, norte do estado de São Paulo. Trata-se de um sítio a céu aberto, com ocupação em relevo colinar e com um único nível arqueológico, lito-cerâmico. Os estudos arqueológicos evidenciaram uma área com padrões de assentamento, subsistência e sepultamento heterogêneos. A cerâmica encontrada foi associada à preparação de alimentos, urnas funerárias e de uso decorativo.

Tratamento das Amostras. Amostras de argila. O material de referência Brick Clay e a argila Ohio Red Clay foram secos em estufa a 100°C por 24 horas e mantidos em dessecador até a pesagem.

Cerâmica Arqueológica. A superfície externa dos fragmentos de cerâmica foi limpa com limas rotativas de carbeto de tungstênio, adaptadas a uma furadeira de velocidade variável. Cerca de 500 mg de amostra, na forma de pó, foram obtidos fazendo-se 3 a 5 orifícios na parte interna do fragmento com brocas de carbeto de tungstênio, evitando-se que esta atravessasse as paredes. Este pó foi seco em estufa a 100°C por 24 horas e armazenado em dessecador até a pesagem.

Método Analítico. Cerca de 100 mg de amostra foram pesados em envelopes de polietileno, previamente limpos, e submetidos, juntamente com cerca de 100 mg dos materiais de referência: Buffalo River Sediment (NIST-SRM-2704) e Coal Fly Ash (ICHTJ-CTA-FFA-1) também

pesados em envelopes de polietileno, a irradiação sob um fluxo de nêutrons térmicos da ordem de 10^{12} n cm^{-2} s^{-1} por 8 horas no Reator IEA-R1 do IPEN-CNEN/SP.

A radiação gama induzida foi medida em um espectrômetro constituído por um detector de Ge hiperpuro, modelo GX 2020, 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. Estas medidas foram realizadas após 8 e 20 dias de decaimento.

A aquisição dos espectros foi feita utilizando-se o programa S100 da Canberra e o processamento usando-se o programa Vispect II, desenvolvido pelo Dr. Denis Piccot, do Laboratório Pierre Süe, Saclay, França.

III. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Precisão, Exatidão e Sensibilidade. Na Tabela 1 são apresentados os resultados obtidos para as amostras de argila: Brick Clay e Ohio Red Clay.

A precisão dos resultados obtidos para o Brick Clay estiveram no intervalo de 1,1 a 11,4%, sendo para a maioria dos elementos da ordem de 4%. Para o Ohio Red Clay a precisão variou de 1,5 a 7,3%, sendo para a maioria dos elementos inferior a 4%. Estes valores são considerados bons para a análise de traços.

Quanto à exatidão, os valores obtidos para o Brick Clay estão em concordância com os valores certificados ou recomendados pelo NIST [9]. O Ohio Red Clay, apesar de não ser um material de referência, tem sido analisado em vários laboratórios, e como pode ser visto na Tabela 1, os resultados obtidos neste trabalho estão em concordância com os obtidos por outros autores [3, 10].

Os limites de detecção foram calculados segundo o critério da IUPAC [11] e estão apresentados na Tabela 1.

Análise de Fragmentos de Cerâmica. Na Tabela 2 são apresentados os resultados obtidos para 10 amostras de fragmentos de cerâmica coletados no sítio de Água Limpa, Município de Monte Alto, SP.

Pode-se observar que os limites de detecção do método são bastante inferiores às concentrações encontradas nas amostras de cerâmica, o que mostra a adequação do método a este tipo de estudo.

A variabilidade das concentrações é pequena, por essa razão a necessidade de métodos de análise com alta precisão.

Optou-se pela utilização de limas e brocas de carbeto de tungstênio para a preparação das amostras, embora já tenha sido verificada a contaminação das amostras com W, Co e Ta com a utilização deste tipo de broca[12], pela simplicidade de obter-se a amostra na forma de pó e para não contaminação das amostras com metais presentes nas brocas de aço convencionais.

TABELA 1. Resultados obtidos para o material de referência Brick Clay (NIST - SRM - 679) e para a amostra Ohio Red Clay, em µg/g, exceto quando indicado.

	Brick Clay		Ohio Red Clay						Limite de detecção [11]
	Média ± DP (n)	Valor certificado [9]	Média ± DP (n)	Harbottle [10]	Blackman [10]	Kuleff [10]	Brissaud [10]	Glascock [3]	
As	8,4±0,5 (6)	---	13,6±0,6 (6)	---	13,5	13,7±1,4	15,4±2	13,0±0,4	0,1
Ba	465±51 (4)	432,2±9,8	650±39 (4)	703±51	626	729±111	677±23	614±26	58
Ce	100±5 (6)	(105)	114±2 (5)	110,7±4,4	106,4	119±4	113,8±2,0	106,1±1,9	0,6
Co	24±1 (6)	(26)	22±1 (5)	19,94±0,80	20,65	19,1±0,6	20,83±0,12	20,2±0,3	0,08
Cr	100±4 (6)	109,7±4,9	88±4 (6)	91±5	90,3	78±6	104±2	89,2±1,8	1,4
Cs	9,4±0,4 (6)	(9,6)	10±2 (6)	10,2±0,7	10,29	10,0±1,2	10,97±0,40	10,3±0,2	0,2
Eu	1,65±0,07 (6)	(1,9)	1,63±0,07 (6)	1,76±0,09	1,45	1,5±0,2	1,614±0,010	1,54±0,03	0,02
Fe, %	9,6±0,7 (6)	9,05±0,21	5,6±0,3 (6)	5,31±0,17	5,16	5,33±0,17	5,42±0,10	5,19±0,08	0,01
Hf	4,36±0,05 (5)	(4,6)	6,8±0,2 (6)	6,3±0,3	7,61	6,3±0,4	7,38±0,37	7,11±0,40	0,14
K, %	2,24±0,09 (5)	2,433±0,047	3,1±0,2 (6)	3,41±0,18	3,67	3,74±0,11	3,81±0,13	3,31±0,03	0,02
La	43±1 (6)	---	43,9±0,7 (6)	50,0±1,9	54,7	50,4±1,6	49,57±1,27	48,0±0,5	0,04
Lu	0,50±0,02 (6)	---	0,56±0,01 (6)	0,77±0,09	0,639	0,58±0,03	0,522±0,13	0,552±0,026	0,01
Na	1139±10 (5)	1304±38	1249±30 (6)	1370±59	1410	1330±9	1420±4	1290±20	2
Rb	187±7 (6)	(190)	180±9 (6)	175±17	203	171±25	165±7	176±3	6
Sb	0,92±0,05 (5)	---	1,29±0,06 (6)	(1,24)	1,5	1,4±0,2	1,37±0,28	1,34±0,08	0,04
Sc	21±1 (6)	(22,5)	17,3±0,8 (6)	20,0±0,8	17,87	20,8±0,8	19,69±0,21	17,8±0,3	0,02
Sm	8,0±0,3 (6)	---	7,9±0,2 (6)	8,3±0,5	8,16	8,1±0,2	8,13±0,09	7,99±0,21	0,004
Ta	1,34±0,09 (5)	---	1,74±0,06 (5)	1,79±0,25	1,47	1,6±0,1	2,09±0,15	1,48±0,06	0,06
Tb	0,9±0,1 (6)	---	1,03±0,04 (6)	---	---	---	0,197±0,022	1,02±0,06	0,12
Th	13,4±0,3 (5)	(14)	14,7±0,6 (6)	15,5±0,6	15,38	19,5±0,3	16,46±0,10	14,4±0,3	0,13
U	2,3±0,2 (6)	---	2,8±0,2 (6)	---	2,98	2,8±0,3	3,33±0,26	2,98±0,24	0,17
Yb	3,72±0,04 (5)	---	4,1±0,1 (6)	4,31±0,25	4,33	4,2±0,3	5,73±0,89	3,94±0,12	1,5
Zn	142±8 (5)	(150)	109±3 (5)	96,4±6,8	---	---	---	97±6	4

(n) - número de determinações

TABELA 2. Resultados obtidos para amostras de fragmentos cerâmicos do sítio arqueológico de Água Limpa, Monte Alto, SP, em µg/g, exceto quando indicado.

	AA11	AB11	AD31	AI11	AJ21	AN21	AO11	AP11	AR11	AV11
As	1,5±0,1	4,6±0,2	1,5±0,2	1,1±0,2	2,2±0,1	2,2±0,2	2,4±0,2	2,1±0,1	2,2±0,1	1,5±0,1
Ba	901±37	116±47	738±33	1420±56	1558±107	1317±92	1225±49	1367±57	1365±94	1640±113
Ce	108,3±0,4	124,4±0,4	113,2±0,5	137,5±0,5	127,1±0,5	110,9±0,6	143,5±0,5	123,9±0,5	100,0±0,5	114,0±0,6
Cr	134,2±0,2	141,7±0,8	202±1	172,6±0,9	143±1	155±1	147,1±0,7	141,8±0,9	145±1	145±1
Cs	1,78±0,07	1,97±0,09	2,3±0,1	2,03±0,07	1,9±0,1	1,6±0,1	1,83±0,07	2,1±0,1	1,24±0,08	1,65±0,09
Eu	2,52±0,04	2,70±0,05	2,99±0,05	2,60±0,04	2,39±0,05	2,70±0,05	3,79±0,06	2,62±0,05	2,07±0,04	2,06±0,04
Fe, %	3,20±0,01	5,61±0,2	4,21±0,01	2,55±0,01	3,44±0,01	4,45±0,02	3,22±0,01	3,88±0,01	3,72±0,02	2,55±0,01
Hf	7,82±0,09	7,18±0,09	8,4±0,1	9,6±0,1	8,0±0,1	7,9±0,1	7,66±0,09	8,3±0,1	9,9±0,1	8,0±0,1
K, %	1,76±0,08	1,66±0,08	1,75±0,09	1,8±0,1	1,77±0,08	1,4±0,1	1,52±0,08	1,79±0,08	1,64±0,07	1,91±0,08
La	64,1±0,2	79,6±0,2	78,4±0,2	73,7±0,2	71,4±0,2	75,7±0,2	100,2±0,3	73,0±0,2	58,2±0,2	58,4±0,2
Lu	0,35±0,01	0,36±0,01	0,41±0,01	0,40±0,01	0,41±0,01	0,45±0,01	0,48±0,01	0,41±0,01	0,39±0,01	0,39±0,01
Na	1961±10	2042±10	3075±13	1683±11	2052±7	1940±14	1759±10	2414±12	1919±8	1625±7
Rb	69±2	73±2	77±2	76±2	82±3	65±3	70±2	73±3	67±3	84±3
Sb	0,25±0,02	0,34±0,03	0,28±0,03	0,27±0,02	0,25±0,02	0,26±0,02	0,25±0,02	0,18±0,02	0,26±0,02	0,25±0,02
Sc	12,87±0,02	15,35±0,02	19,80±0,03	17,19±0,02	14,78±0,03	14,71±0,03	16,39±0,02	14,78±0,03	13,19±0,03	15,78±0,04
Sm	8,89±0,01	9,74±0,01	10,29±0,01	9,97±0,01	9,28±0,01	10,26±0,01	13,49±0,02	9,65±0,01	8,14±0,01	7,86±0,01
Tb	1,14±0,06	1,22±0,07	1,41±0,09	1,17±0,07	0,91±0,07	1,15±0,08	1,65±0,08	1,29±0,09	0,85±0,06	0,77±0,06
Th	9,81±0,06	11,36±0,07	12,12±0,09	14,08±0,08	12,4±0,1	10,9±0,1	12,63±0,07	12,06±0,09	11,4±0,1	13,4±0,1
U	1,3±0,1	1,2±0,1	1,3±0,2	1,3±0,1	1,2±0,1	1,3±0,1	1,4±0,2	1,2±0,2	1,0±0,1	1,0±0,1

Yb	3,61±0,07	3,95±0,07	4,27±0,08	3,36±0,06	2,61±0,03	3,54±0,05	5,21±0,09	4,12±0,08	2,60±0,04	2,60±0,04
Zn	45±1	48±2	63±2	50±2	53±2	65±2	64±1	55±2	47±2	47±2

IV. CONCLUSÃO

O método de AANI, considerando-se o grande número de elementos determinados, a sensibilidade e a precisão, é adequado a análise de cerâmicas arqueológicas, podendo ser aplicado às amostras de sítios arqueológicos brasileiros, contribuindo, assim, para o estudo de sociedades extintas.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à Agência Internacional de Energia Atômica e à FAPESP pelo suporte financeiro para a realização deste trabalho.

REFERÊNCIAS

- [1] BURTON, J.H., SIMON, A.W. **Acid extraction as a simple inexpensive method for compositional characterization of archaeological ceramics.** *American Antiquity* 58(1), 45-59, 1993.
- [2] KILIKOGLU, V., BASSIAKOS, Y., DOONAN, R.C., STRATIS, J. **NAA and ICP analysis of obsidian from central Europe and the Aegean: Source characterization and provenance determination.** *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, Articles*, 216(1), 87-93, 1997.
- [3] GLASCOCK, M.D. **Characterization of ceramics at MURR by NAA and multivariate statistics.** In: NEFF, H. **Chemical Characterization of Ceramic Paste in Archaeology**, Monographs in World Archaeology, section I, pp11-26, Prehistory Press, 1992.
- [4] MOMMSEN, H., KREUSER, A., WEBER, J. **A method for grouping pottery by chemical composition.** *Archaeometry*, 30, 47-57 1988.
- [5] SCHNEIDER, G. **A technological study of North-Mesopotamian stone ware.** *World Archaeology*, 21(1), 30-50, 1989.
- [6] BEAUDRY M.P. **New world paste compositional investigations.** In: BISHOP, R. L., LANGE, F. W. **The ceramic legacy of A.O. SHEPARD**, Univ. Press of Colorado, p. 224-256, 1991.
- [7] BISHOP, R.L., CANOUTS, V., CROWN, P.L., DE ATLEY, S.P. **Sensitivity, precision, and accuracy: Their roles in ceramic compositional data base.** *American Antiquity*, 55(3), 537-546, 1990.

- [8] ALVES, M. A., CHEUICHE MACHADO, L. **Estruturas arqueológicas e padrões de sepultamento do sítio de Água Limpa, Município de Monte Alto, São Paulo.** Coleção Arqueologia, Porto Alegre, EDIPUCRS, n.1, v.2, p. 295-310, 1995.
- [9] National Institute of Standards & Technology, **Certificate of analysis**, SRM-679, 1987.
- [10] KULEFF, I., DJINGOVA, R. **Activation analysis in archaeology.** In: ALFASSI, Z. B. **Activation analysis**, CRC Press, Inc, Florida, Vol II, Chapt 11, p. 440, 1995.
- [11] IUPAC-Commission on spectrochemical and other optical procedures. **Nomenclature, symbols, units and their usage in spectrochemical analysis II. Data interpretation.** *Spectrochimica Acta*, Vol. 33B, p.241, 1978.
- [12] ATTAS, M.; FOSSEY, J.M.; YAFFE, L. **Corrections for drill-bit contamination in sampling ancient pottery for neutron activation analysis.** *Archaeometry*, 26(1), 104-107, 1984.

ABSTRACTS

In this work, the accuracy, precision and sensitivity of the determination of As, Ba, Ce, Co, Cr, Cs, Eu, Fe, Hf, K, La, Lu, Na, Nd, Rb, Sb, Sc, Sm, Ta, Tb, Th, U, Yb and Zn in ceramic samples by INAA were evaluated. Two clay samples Brick Clay (NIST-SRM-697 reference material) and Ohio Red Clay (a well known clay sample) were analyzed for this purpose. Archaeological ceramic fragments from Água Limpa Site, in Monte Alto city, SP were also analyzed. The archaeological ceramics were produced in the quotidiano activities of non writing preterite societies, in sedentarization process. The ceramic chemical information are used to identify raw material sources and to study production and distribution models, which allow the reconstruction of the socio-cultural development and integration of extinguished societies.