

Contribuição da análise por ativação com nêutrons instrumental aos estudos da(s) fonte(s) de matéria prima das cerâmicas arqueológicas

aprovada
C.S. Munita¹, R.P. Paiva

Divisão de Radioquímica – IPEN-CNEN/SP, C.P. 11049, CEP 05422-970, SP,
Brazil.

Resumo

Assumindo que as cerâmicas feitas com argilas da mesma fonte têm composição química similar, a determinação de elementos ao nível de traços aumenta a probabilidade de sucesso na determinação da fonte da argila. Para isso, a técnica analítica deve ser suficientemente sensível para determinar as pequenas diferenças entre as amostras. Sensibilidade e precisão de uma técnica analítica para a análise de vestígios cerâmicos desempenham um papel significativo quando os resultados são interpretados por métodos estatísticos multivariados. Pequenas diferenças na concentração dos elementos traços chegam a ser significativas quando os estudos são direcionados para comparar cerâmicas produzidas com fontes de argila em um determinado local. O objetivo deste trabalho é apresentar as potencialidades da análise por ativação com nêutrons instrumental na caracterização da composição química das cerâmicas, em conjunto com métodos estatísticos multivariados (análise de conglomerados, componentes principais, discriminante). É uma técnica analítica altamente conveniente por ter várias vantagens, entre outras, por ser multielementar, não destrutiva, alta sensibilidade e precisão e requerer de uma pequena quantidade de amostra.

Introdução

Vários métodos analíticos podem ser usados para caracterizar as fontes de matéria prima, baseada na composição química, dos objetos arqueológicos(1-8). Entretanto, os métodos instrumentais não destrutivos são mais promissores uma vez que apresentam uma série de vantagens em relação aos métodos destrutivos, em especial, a análise por ativação com nêutrons instrumental, AANI, onde uma pequena quantidade da amostra é necessária para determinar, simultaneamente, 25 a 30 elementos químicos, sem qualquer tratamento químico.

¹ E-mail: camunita@net.ipen.br

PRODUÇÃO TÉCNICO CIENTÍFICA
DO IPEN
DEVOLVER NO BALCÃO DE
EMPRÉSTIMO

Assumindo que os artefatos arqueológicos fabricados com matéria prima da mesma fonte serão mais similares quimicamente, os arqueólogos têm uma ferramenta poderosa para diferenciar material cerâmico local de outro não local. Essas informações podem ser usadas para desenvolver modelos de centros de produção e distribuição(9,10).

Este trabalho tem a finalidade de apresentar à comunidade arqueológica brasileira, as potencialidades da análise por ativação com nêutrons em amostras arqueológicas e o papel que desempenham a exatidão, sensibilidade e, especialmente, a precisão para assegurar a qualidade analítica dos resultados com o propósito que esses dados analíticos possam ajudar a esclarecer questões arqueológicas específicas.

Generalidades

As propriedades microscópicas das cerâmicas, tais como a composição química, podem responder a questões relacionadas com a fonte da matéria prima(11-13). As cerâmicas podem ser consideradas como um meio que sozinha ou combinada com outras evidências são capazes de revelar vários aspectos relacionados à cultura prehistórica, incluindo provável lugar de fabricação, origem da matéria prima, métodos de produção, comércio, etc.(14-15).

Desde o ponto de vista estritamente geológico, as cerâmicas podem ser vistas como uma rocha sedimentar metamórfica, cujos principais componentes são aluminossilicatos de composição indefinida, às quais, algumas vezes temperos são adicionados durante a fabricação (concha, areia, etc.). Os principais componentes das argilas são Al_2O_3 , SiO_2 e água, impurezas menores tais como óxidos de Ca, Fe, K, Mg, Na, e Ti também se encontram presente. Entretanto, são os elementos traços, cuja presença na argila é efetivamente "acidental" que proporciona as bases para a análise da origem, como resultado, uma técnica analítica altamente sensível, tal como a AANI, que permite a determinação simultânea de 25 a 30 elementos é freqüentemente usada(16,17).

É razoável antecipar que a mais completa análise, especialmente aquela que determine elementos traços, aumentará a probabilidade de sucesso quando é usada a caracterização química para determinar a fonte de matéria prima, uma vez que os níveis de concentração de vários elementos maiores, tais como Al, Fe, e Si são freqüentemente similares para diferentes amostras de argila.

Método de análise por ativação com nêutrons

Em linhas gerais o método de AAN baseia-se nas propriedades dos núcleos, no qual um neutro incidente interage com o núcleo do elemento alvo. Durante o bombardeamento da amostra com nêutrons uma pequena fração do núcleo de cada um dos elementos constituintes da amostra será transformada em isótopos radioativos instáveis, que decaem com uma meia vida característica. Durante o decaimento, esses isótopos emitem raios gama com uma energia que é característica para cada elemento. A medida de esses raios gama permite a determinação qualitativa e quantitativa dos elementos na amostra.

Sensibilidade, precisão e exatidão

A sensibilidade de uma técnica analítica refere-se à menor concentração de um elemento que pode ser detectada e determinada em uma dada condição experimental. A sensibilidade, portanto, depende da técnica analítica. No que diz respeito a AAN a sensibilidade da análise depende das características nucleares do elemento que está sendo submetido ao fluxo de nêutrons.

Uma das premissas básicas para utilizar a análise da composição química em amostras de cerâmicas, é que as fontes de matéria prima podem ser diferenciadas se a técnica analítica tem uma boa sensibilidade, precisão e exatidão para o analito de interesse. Se um elemento não é medido com uma boa precisão pode obscurecer a real diferença em concentração e o efeito discriminante de outros elementos medidos com uma boa precisão tendem a ser reduzidas. Essas pequenas diferenças podem ser usadas para formar grupos composicionais, porque artefatos manufaturados com uma determinada fonte de matéria prima serão mais similares quimicamente que outros que foram fabricados com outra matéria prima.

AAN é uma técnica com alta sensibilidade e pode determinar elementos que se encontram em concentrações tão baixas como ppm (partes por milhão) ou ppb (partes por bilhão). Esta característica tem contribuído para ser reconhecida como a técnica preferida por vários pesquisadores que analisam cerâmicas arqueológicas. Pelo fato de ser uma técnica com alta sensibilidade, é possível quantificar as pequenas diferenças que podem ocorrer dentro de uma formação geológica. Então, a determinação da concentração de vários elementos ao nível de traços que diferem em suas propriedades químicas, tenderá a produzir um “fingerprint” altamente específico para uma fonte de matéria prima da argila.

Outro parâmetro relacionado com as propriedades analíticas dos métodos, diz respeito a exatidão e a precisão. A exatidão está relacionada com o concentração verdadeira do elemento na amostra, valor que não depende do

método usado. A exatidão do método é determinada por meio de materiais de referência, onde a concentração foi determinada por vários métodos analíticos. AAN tem uma boa exatidão para vários elementos.

A determinação da precisão analítica é de grande importância e deve ser quantificada. A precisão diz relação a capacidade que tem o método para reproduzir o mesmo resultado. As limitações da precisão podem resultar da preparação inadequada da amostra, já seja por contaminação com o mesmo elemento que se quer determinar ou por problema de homogeneidade.

A determinação de todos os erros na análise devem ser medidos e quantificados para realizar as correções antes de aplicar o método em amostras de cerâmicas, porque essas pequenas variações podem afetar a capacidade de poder fazer distinção entre grupos de amostras para a identificação de centros de produção e distribuição.

Controle de qualidade analítico

Para avaliar nosso processo analítico, as concentrações elementares para Brick Clay (NIST-SRM-679) e Ohio Red Clay foram estatisticamente comparados com os dados obtidos por Bishop do Smithsonian Institution(18), num período de 17 anos, desde 1982 a 1999, e um período de 10 anos, desde 1989 a 1999, para Brick Clay e Ohio Red Clay, respectivamente.

Na Tabela 1 e 2 são apresentados os resultados para 24 elementos com a média e seu limite de confiança de 95% e o desvio padrão relativo (DPR).

Discussão

Para identificar a incerteza do processo analítico, nossos resultados experimentais foram comparados com os dados de Bishop. Para ambos materiais a precisão para muitos elementos foi da ordem de 5% (As, Ce, Co, Cr, Cs, Eu, Fe, Hf, Na, Sc e Th) e estão de acordo com a precisão obtida por Bishop e são da mesma ordem de grandeza com os valores apresentados na literatura (19). Para elementos com precisão em torno de 10% ou menos, nossos resultados estão de acordo com os obtidos por Bishop e são similares com os valores da literatura exceto Zn. A determinação de Zn não é confiável pela forte interferência de ^{46}Sc e ^{182}Ta (20,21).

É importante levar em consideração a precisão com que os elementos são medidos. Se os elementos não são medidos com boa precisão podem ocultar reais diferenças nas concentrações e o efeito discriminante de outros elementos bem medidos tendem a reduzir-se.

Conclusão

Como foi demonstrado, a AANI é um método que preenche todos os requisitos básicos das técnicas não-destrutivas: -especificidade, -seletividade e -simplicidade, além de apresentar alta sensibilidade, precisão e exatidão, por este motivo desempenha um papel fundamental na certificação de materiais de referência. É um método altamente conveniente para ser aplicado em amostras arqueológicas, em especial para estudos de fontes de matéria prima, onde pequenas diferenças são significativas.

Referências

1. Rotunno T, Sabbatini L, Corrente M (1997) A provenance study of pottery from archaeological sites near Canosa, Puglia (Italy). *Archaeometry* **39**, 343-354.
2. Kilikoglou V, Bassiakos Y, Doonan RC, Stratis J (1997) NAA and ICP analysis of obsidian from Central Europe and the Aegean: source characterization and provenance determination. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **216**, 87-93.
3. Kuisma-Kursula P, Raisanen J (1999) Scanning electron microscopy-energy dispersive spectrometry and proton induced X-ray emission analyses of medieval glass from Kproinen (Finland). *Archaeometry* **41**, 71-79.
4. Punyadeera C, Pillay AE, Jacobson L, Whitelaw G (1999) The use of correspondence analysis to compare major and trace elements for provenance studies of iron-age pottery from the Mngeni river area, South Africa. *J. Trace and Microprobe Techn.* **17**, 63-79.
5. Hughes MJ, Mattheus KJ, Portal J (1999) Provenance studies of Korean celadons of the Koryo period by NAA. *Archaeometry* **41**, 287-310.
6. Cogswell JW, Neff H, Glascock M(1996) The effect of firing temperature on the elemental characterization of pottery. *J Archaeological Science* **23**, 283-287.
7. Glascock MD (1992) Characterization of ceramics at MURR by NAA and multivariate statistics. In: *Chemical characterization of ceramic paste in archaeology, monographs in world archaeology*, H Neff ed. Prehistory Press, section 1, pp 11-26.
8. Munita, C.S.; Paiva, R.P.; Alves, M.A.; Momose, E.F (2000). Chemical characterization by INAA of Brazilian ceramics and cultural implications. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **244**, 575-578.

9. Gunneweg, J.; Michel, H.V (1999). Does the different layout of the late bronze age tombs at Lais/Dan and Akko in Northern Canaan reflect different trade relations? An instrumental neutron activation study on Mycenaean pottery. *J. Archaeological Science* **26**, 989-99.
10. Day, P.M.; Kiriati, E.; Tslakidou, A.; Kilikoglou, V (1999). Group therapy in Crete: a comparison between analyses by NAA and thin section petrography of Early Minoan pottery. *J. Archaeological. Science* **26**, 1025-1036
11. Punyadeera, C.; Pillay, A.E.; Jacobson, L.; Whitelaw, G (1999). The use of correspondence analysis to compare major and trace elements for provenance studies of iron-age pottery from the Mngeni river area, South Africa. *J. Trace Microprobe Techn.* **17** (1), 63-79.
12. Rotunno, T.; Sabbatini, L.; Corrente, M. A. (1997). Provenance study of pottery from archaeological sites near Canosa, Puglia (Italy). *Archaeometry* **39**, 343-354.
13. Truncer, J.; Glascock, M.D.; Neff, H (1998). Steatite source characterization in eastern North America: new results using instrumental neutron activation analysis. *Archaeometry* **40**, 23-44.
14. Antonelli, F.; Nappi, G.; Lazzarini, L (2001). Roman milltones from Orvieto (Italy): petrographic and geochemical data for a new archaeometric contribution. *Archaeometry* **43**(2), 167-189.
15. Hall, M. E. (2001). Pottery styles during the Early Jomon Period: geochemical perspectives on the Moroiso and Ukishima pottery styles. *Archaeometry* **43**(1), 59-75.
16. Arnold, D. E.; Neff, H.; Glascock, M. D. (2000). Testing assumptions of NAA: communalities, workshops and paste preparation in Yucatán, Mexico. *Archaeometry* **42**(2), 301-316.
- 17 Hancock, R. G. V.; Millet, N. B.; Mills, A. J. (1986). A rapid INAA method to characterize Egyptian ceramics. *J. of Archaeol. Science* **13**, 107-117.
18. Bishop R, L. Conservation analytical laboratory, Smithsonian Institution, personal communication.
19. Kuleff I, Djingova R (1990) Activation analysis in archaeology. In Activation analysis, vol II, Alfassi ZB ed CRC Press, Boca Raton, Florida, pp 440.
- 20 Glascock, M. D.; Anderson, M. P. (1993). Geological reference materials for standardization and quality assurance of instrumental neutron activation analysis. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **174**, 229-242.

21. Munita, C.S. et al. (2001) Intercomparison among three activation analysis laboratories in South America. *J. Trace Microprobe. Techn.* **19(2)**, 189-197.