INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES (IPEN)

Autarquia associada à Universidade de São Paulo

CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DA CERÂMICA MARAJOARA

Rosimeiri Galbiati Toyota

Dissertação apresentada como parte
dos requisitos para obtenção do Grau
de Mestre em Ciências na Área de
Tecnologia Nuclear - Aplicações

Orientador:

Dr. Casimiro Sepúlveda Munita

São Paulo

2009

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES (IPEN)

Autarquia associada à Universidade de São Paulo

CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DA CERÂMICA MARAJOARA

Rosimeiri Galbiati Toyota

Dissertação apresentada como parte
dos requisitos para obtenção do Grau
de Mestre em Ciências na Área de
Tecnologia Nuclear - Aplicações

Orientador:

Dr. Casimiro Sepúlveda Munita

São Paulo

2009

À

Eduardo Akio Toyota (Mãe),

*Uma pessoa que me ensinou muito sobre o
amor, a força, a confiança, a paciência e a
perseverança.*

Dedico, com todo o meu amor.

Agradecimentos

A Deus por iluminar minha vida todos os dias.

Aos meus irmãos que tanto amo, Ariane e Marcello, que fazem minha vida mais feliz pelo simples fato de fazerem parte dela.

Aos meus pais, Antonio e Zilda, e aos meus sogros, Kasuaki e Maria Kinu, pela compreensão, carinho e apoio em todos os momentos desta jornada.

Aos meus amigos do coração, meus "fiéis escudeiros", que tantas alegrias me deram compartilhando todos os momentos agradáveis, ou não, decorridos nesse processo, em especial Fabi (Fabiana) e Paty (Patrícia).

Ao Prof. Dr. Casimiro Sepúlveda Munita, que desde a minha iniciação científica tem contribuído para o meu crescimento profissional. Agradeço pela orientação, pela confiança depositada, estímulo e amizade.

Aos Professores Dr. Eduardo Goes Neves, Dra Célia Cristina Demartinie e Dra Denise Pahl Schaan pela confiança em me ceder materiais de estudo, os quais viabilizaram a execução deste trabalho, e pela amizade.

Ao Prof. Dr. Oswaldo Baffa Filho que, gentilmente, cedeu o Laboratório de Ressonância Magnética do Departamento de Física da Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto-USP para a realização das análises de EPR e ao Luiz C. Oliveira que analisou as amostras.

Ao Prof. Dr. Fábio Ramos Dias de Andrade que, gentilmente, cedeu o Laboratório de Difração de Raios X - LDRX do Instituto de Geociências da USP para a realização das análises de XRD e ao Dr. Flávio Machado de Souza Carvalho que analisou as amostras.

Ao amigo José Osman que, com muita paciência, compartilhou todo o seu conhecimento estatístico, o qual foi indispensável para o tratamento dos resultados.

Aos amigos de grupo Fábio, Kelly, Paulo, Pedro e Mário pelo apoio moral, científico, ajuda no desenvolvimento desse trabalho e amizade.

Aos amigos do IPEN que juntos compartilhamos felicidades, dificuldades, expectativas e às vezes até decepções.

A todos os funcionários e companheiros da Divisão de Radioquímica do IPEN pelo companheirismo e paciência.

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP), Processo 06/58555-4, e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), Processo 135731/2006-2, pelo apoio financeiro.

À Agência Internacional de Energia Atômica (AIEA), Contrato BRA 13048, e ao AECAL (Cooperación para la Promoción de la Ciencia y la Tecnología Nucleares en América Latina y el Caribe) RL48043, pelo apoio financeiro.

A todos aqueles que compartilharam, direta ou indiretamente, na concretização deste trabalho.

*O temor do Senhor é o princípio do
conhecimento; os loucos desprezam a sabedoria
e o ensino.*

Provérbios 1:7

CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DA CERÂMICA MARAJOARA

Rosimeiri Galbiati Toyota

RESUMO

Neste trabalho foram determinadas as concentrações elementares de Ce, Co, Cr, Cs, Eu, Fe, Hf, K, La, Lu, Na, Nd, Rb, Sc, Sm, Ta, Tb, Th, U, Yb e Zn por meio da análise por ativação com nêutrons instrumental (INAA) em 204 fragmentos cerâmicos arqueológicos Marajoara, dos quais, 156 foram cedidos pelo Museu de Arqueologia e Etnologia da USP (MAE) e 48 cedidos pela Prof^a Denise Pahl Schaan, curadora do Museu do Marajó, além de 9 cerâmicas contemporâneas produzidas e comercializadas na Ilha do Marajó. Realizaram-se análises por espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica (EPR) em 8 amostras arqueológicas e 1 amostra contemporânea para identificar a temperatura de queima e análises de difratometria de raio-X (XRD) em 13 amostras arqueológicas e 2 amostras contemporâneas para o estudo da composição mineralógica. O estudo das amostras discrepantes foi realizado por meio da distância *Mahalanobis* e o efeito do “tempero” adicionado à pasta cerâmica por meio do filtro modificado *Mahalanobis*. Os resultados foram interpretados utilizando-se a análise de conglomerados, análise de componentes principais e análise discriminante. A análise *Procrustes*, utilizada para o estudo de seleção de variáveis, mostrou que as variáveis Ce, Fe, Eu, Hf, K e Th são suficientes para caracterizar as amostras analisadas. O estudo comparativo entre as amostras arqueológicas e contemporâneas apresentou a formação de dois grupos bem definidos e próximos para as cerâmicas arqueológicas, e a formação de um terceiro grupo distante para as amostras contemporâneas, indicando que as amostras arqueológicas são bem diferentes das amostras contemporâneas. Tanto as análises de EPR, quanto de XRD, não apresentaram fatores relevantes para a diferenciação entre as amostras arqueológicas e contemporâneas.

CHEMICAL CHARACTERIZATION OF MARAJOARA CERAMICS

Rosimeiri Galbiati Toyota

ABSTRACT

In this study the elemental concentration of Ce, Co, Cr, Cs, Eu, Fe, Hf, K, La, Lu, Na, Nd, Rb, Sc, Sm, Ta, Tb, Th, U, Yb and Zn were determined by instrumental neutron activation analysis (INAA) in 204 fragments of Marajoara archeological ceramics, of which 156 were provided by the Archeology and Ethnology Museum of São Paulo University (MAE) and 48 were provided by Dr. Denise Pahl Schaan, Marajó Museum curator. Also, 9 contemporary ceramics produced and marketed at Marajó Island were analyzed. Electron paramagnetic resonance (EPR) analyses were performed in 8 archeological samples and 1 contemporary sample in order to identify the burning temperature of the samples. X-ray diffraction (XRD) analyses were performed in 13 archeological samples and 2 contemporary samples for the investigation of their mineralogical composition. *Mahalanobis* distance was used for the study of outlier while modified filter was used for the study of the temper added to the ceramic paste. Result interpretation was performed using cluster analysis, principal components analysis and discriminant analysis. *Procrustes* analysis was used for variable selection and it showed that the Ce, Fe, Eu, Hf, K and Th variables are adequate for the characterization of the analyzed samples. The comparative study among the archeological and contemporary ceramics showed the arrangement of two well-defined and close groups for the archeological samples and a third, distant group for the contemporary ones. This result indicates that the archeological and contemporary ceramics differ in their composition. EPR and XRD analysis were inconclusive for the differentiation of archeological and contemporary ceramics.

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO	1
OBJETIVOS	12
CULTURA MARAJOARA	13
O meio ambiente e seus recursos na <i>Ilha do Marajó</i>	15
Os tesos Marajoara	17
O complexo funerário	18
Cerâmica Marajoara	19
ASPECTOS TEÓRICOS DAS TÉCNICAS ANALÍTICAS	25
Análise por ativação com nêutrons (NAA)	25
Ressonância Paramagnética Eletrônica (EPR)	30
Difratometria de raios – X (XRD)	34
MÉTODOS ESTATÍSTICOS	36
Análise de conglomerados (cluster analysis)	39
Análise discriminante	41
Análise de componentes principais	42
Efeito do tempero nas cerâmicas – Fator de diluição	43
Estudo de seleção de variáveis: Análise <i>Procrustes</i>	45
PARTE EXPERIMENTAL	49
Preparação das Amostras para INAA	49
Preparação das Amostras para EPR	50
Preparação das Amostras para XRD	50
RESULTADOS E DISCUSSÃO	52
Análise por ativação com nêutrons instrumental	52
Estudos estatísticos	59
Espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica	69
Difratometria de raios-X	70
CONCLUSÕES	74
SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	76
Referências Bibliográficas	77

Lista de Tabelas

<i>Tabela 1. Propriedades nucleares dos radioisótopos utilizados.</i>	<i>26</i>
<i>Tabela 2. Resultados do material de referência Soil 7 - IAEA, valores em ppm, a não ser quando indicado.</i>	<i>53</i>
<i>Tabela 3. Resultados das concentrações e distâncias Mahalanobis para 156 amostras Marajoara do MAE-USP (valores em ppm, a não ser quando indicado). Os outliers estão indicados em negrito.</i>	<i>55</i>
<i>Tabela 4. Seleção de variáveis com sequência de eliminação.....</i>	<i>63</i>
<i>Tabela 5. Resultados das concentrações e distância Mahalanobis para 48 amostras Marajó (valores em ppm, a não ser quando indicado). Os outliers estão destacados em negrito.....</i>	<i>66</i>
<i>Tabela 6. Faixa dos valores da temperatura de queimas das amostras nos grupos cerâmicos.</i>	<i>70</i>

Lista de Figuras

<i>Figura 1. Cronologia das fases arqueológicas da Ilha do Marajó (Schaan, 2004a)</i>	<i>14</i>
<i>Figura 2. Mapa do arquipélago do Marajó, com a identificação de alguns sítios arqueológicos Marajoara, na Ilha do Marajó (Schaan, 2001).....</i>	<i>16</i>
<i>Figura 3. Artefatos cerâmicos Marajoara: (a) urna funerária, (b) prato pintado, (c) vaso decorado e (d) tanga (Schaan, 2001).....</i>	<i>20</i>
<i>Figura 4. Esquema do processo de captura de um nêutron por um núcleo alvo seguido da emissão de raios gama.</i>	<i>26</i>
<i>Figura 5. Spin eletrônico.....</i>	<i>31</i>
<i>Figura 6. (a) Comportamento do spin dos elétrons desemparelhados em um material natural; (b) spin sob a ação de um campo magnético externo; (c) incidência de microondas.</i>	<i>32</i>
<i>Figura 7. Representação de duas ondas interferindo construtivamente, de acordo com a Lei de Bragg.</i>	<i>35</i>
<i>Figura 8. Diagrama de seleção de variáveis por meio do método de análise Procrustes.....</i>	<i>46</i>
<i>Figura 9. Dendograma das 148 amostras Marajoara do MAE.....</i>	<i>59</i>
<i>Figura 10. Componente principal 1 versus componente principal 2 para o conjunto de 148 amostras MAE.....</i>	<i>60</i>
<i>Figura 11. Função discriminante 1 versus a função discriminante 2 para o conjunto de 148 amostras. As elipses representam um nível de confiança de 95%.....</i>	<i>61</i>
<i>Figura 12. Função discriminante 1 versus a função discriminante 2 usando as concentrações corrigidas das 148 amostras. As elipses representam um nível de confiança de 95%.</i>	<i>62</i>
<i>Figura 13. Componente principal 1 versus componente principal 2 usando a seleção de variáveis (Ce, Fe, Eu, Hf, K e Th) para as 148 amostras do MAE.</i>	<i>64</i>
<i>Figura 14. Função discriminante 1 versus a função discriminante 2 considerando as 148 amostras MAE e as 47 amostras Marajó. As elipses representam um nível de confiança de 95%.</i>	<i>65</i>
<i>Figura 15. Função discriminante 1 versus a função discriminante 2 considerando as 148 amostras do MAE e as 47 amostras Marajó já inseridas nos respectivos grupos. As elipses representam um nível de confiança de 95%.</i>	<i>67</i>
<i>Figura 16. Função discriminante 1 versus a função discriminante 2 das 204 amostras (148-MAE, 47-Marajó e 9 contemporâneas). As elipses representam um nível de confiança de 95%.</i>	<i>68</i>
<i>Figura 17. Gráficos da variação da temperatura versus o fator g experimental para amostra MAE.....</i>	<i>69</i>
<i>Figura 18. Gráfico de XRD de uma amostra MAE.....</i>	<i>71</i>
<i>Figura 19. Gráfico de XRD de uma amostra Marajó.....</i>	<i>72</i>
<i>Figura 20. Gráfico de XRD de uma amostra contemporânea.</i>	<i>72</i>

Siglas

EPR – Ressonância Paramagnética Eletrônica

ICP-MS – Espectroscopia Atômica com Plasma Indutivamente Acoplado

INAA – Análise por Ativação com Nêutrons Instrumental

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

NAA – Análise por Ativação com Nêutrons

OES – Espectroscopia de Emissão Óptica

PC – Componentes Principais

PCA – Análise de Componentes Principais

PIXE – Emissão de Raios-X Induzida por Prótons

RLAHA – Laboratório de Pesquisa para a Arqueologia e História da Arte

TL – Termoluminescência

XRD – Difractometria de Raios-X

XRF – Fluorescência de Raios-X

INTRODUÇÃO

A visão romântica e aventureira da arqueologia propagada pelo personagem Indiana Jones, vivido pelo ator Harrison Ford no cinema, faz passar despercebida para o leigo uma questão fundamental da vida real: a legitimação de vestígios arqueológicos. A busca dessa legitimação levou o homem a procurar técnicas científicas para identificar a identidade no tempo e no espaço desses vestígios. Muitas vezes tais vestígios são sinais estranhos gravados ou pintados nas pedras, outras vezes, são pedaços de conchas que surgem misturados com a terra ou ossos de animais, esqueletos humanos, utensílios de cerâmica entre outros. O interessante de tudo isso, é saber que foi o homem que em um passado remoto deixou esses importantes vestígios, que ao serem encontrados em trabalhos minuciosos e delicados, podem revelar uma parte de sua história. Estes objetos carregam uma lembrança que, aos poucos, vai sendo revelada ao pesquisador que tenta compreendê-los, com o propósito de poder contar a história escrita no passado.

Tendo em vista essas considerações, é possível destacar que a arqueologia tem por objetivo a reconstituição da história das culturas humanas, a partir de teorias, métodos e técnicas específicas, baseadas nos artefatos arqueológicos e nas características locais (Laet, 1976; Schuchardt, 1972). Com o desenvolvimento das ciências humanas, o conceito atual de arqueologia tornou-se mais amplo, podendo ser entendida como sendo a área responsável por estudar sociedades atuais ou passadas por meio da cultura material, ou seja, dos objetos e vestígios materiais deixados pelas comunidades.

Na visão contemporânea, o estudo arqueológico estaria centrado na busca pelos fatos do passado humano. Muitas das informações obtidas, atualmente, jamais poderiam ter sido escritas sem que houvesse as pesquisas arqueológicas. É sabido que uma parcela significativa do estudo arqueológico se dá em laboratório, onde todo o material coletado em campo é processado. No entanto, é no campo que as evidências começam a “contar” sua história.

Entre os diversos estudos realizados em laboratórios, surgiram os estudos arqueométricos que consiste de combinações de técnicas científicas responsáveis pela

colaboração na identificação e legitimação de vestígios arqueológicos. A arqueometria consiste no emprego de métodos físicos e químicos para análise dos diversos vestígios de origem arqueológica. Esta importante etapa do estudo arqueológico dará subsídios para futuras interpretações sobre os povos estudados.

Os primeiros indícios de estudos arqueométricos surgem em 1786, quando George Pearson publica o texto *Observations on some ancient metallic arms and utensil; with experiments to determine their composition* (Cavalheiro, 2005). Mas foi o século XIX que apresentou grande evolução das técnicas e métodos utilizados pela arqueometria.

Em 1800, surgem os primeiros registros da aplicação das técnicas analíticas para estudo de materiais de origem arqueológica, realizado por Martin Klaproth, cujo objetivo foi a caracterização química de vidros e moedas (Leute, 1987). Em 1810, Giovanni Fraboni publicou o estudo *Il Bronzo ed altre leghe conosciute in antico*, sobre a composição dos metais encontrados em uma tumba Etrusca (Dragoni, 2002). Humphrey Davy, por exemplo, escreveu em 1815 sobre cores encontradas em ruínas dos balneários de Lúvia Druzilla (2 a 4 d.C), do Imperador Titus Flavius Vespasianus, em Roma (79 a 81 d.C) e nas ruínas de Pompeu (Davy, 1815; Leute, 1987).

As metodologias científicas disponíveis na primeira metade do século XIX foram aplicadas à arqueologia de maneira esporádica e ainda empírica, até que em 1840 Göbel, declarou que a química poderia estar a serviço da arqueologia e da pré-história. Ele analisou diversos objetos metálicos encontrados em escavações nas províncias bálticas da Rússia e por meio de comparação de suas composições químicas com outros objetos da pré-história europeia, concluiu que os objetos analisados tinham origem romana. Nesse trabalho, Göbel analisou um número considerável de amostras. Assim ele pode ser considerado um dos pioneiros na caracterização química de materiais arqueológicos (Harbottle, 1982). Em meados de 1850, o austríaco Jan Erazim Wocel sugeriu que estudos da composição química de materiais arqueológicos poderiam ser usados para verificar a proveniência deste material, de modo a fornecer informações sobre sua manufatura e uso (Harbottle, 1990). No ano de 1864, Louis Pasteur foi convidado pela Academia de Belas Artes de Paris para dar um curso sobre química e física aplicada à arte (Lahanier, 1987). É verdade que esse convite estava em conformidade com o pensamento positivista da época, que via com otimismo o emprego da ciência em todos os setores da vida humana, de qualquer forma, surgiu naquele momento o que nos dias de hoje viria a se chamar “História da Arte Técnica” (Ainsworth, 2005). É desse período um dos primeiros trabalhos sobre análises mineralógicas em materiais arqueológicos, realizado pelo mineralogista francês

Augustin Alexis Damour, que se interessou pelo estudo da origem do material lítico encontrado em monumentos célticos (Leute, 1987). Damour observou que arqueólogos deveriam recorrer ao auxílio de geólogos, zoólogos e paleontólogos para aprofundar a interpretação dos dados coletados em investigações arqueológicas. Damour disse: “A mineralogia e a química devem elucidar as características e composição de artefatos arqueológicos” (Damour, 1865). Em 1867, os químicos Berzelius e Fresenius também analisaram bronze antigo. Neste mesmo período, Michael Faraday examinou uma amostra de cerâmica romana e vidros (Leute, 1987).

No final do século XIX a físico-química se constituiu como especialidade independente. Podem-se tomar como datas de partida dessa nova especialidade, a criação das primeiras revistas que incorporaram o nome “físico-química” a seus títulos: a revista alemã *Zeitschrift für physicalische Chemie* dirigida por Wolfgang Ostwald e Jacobus Henricus Van't Hoff, que iniciou sua publicação em 1887, e a norte-americana *Journal of Physical Chemistry* dirigida por Wilder Dwight Bancroft desde 1896. Um dos primeiros estudos importantes com abordagem físico-química foi a descoberta do raio-X, em 1895 pelo cientista Wilhelm Konrad Roentgen que no mesmo ano tentou fazer a primeira radiografia de uma pintura (Gilardoni, 1977). Dentre suas amostras estava uma pintura de Dürer. Roentgen já havia percebido que essa nova técnica poderia ser aplicada para detectar obras falsas. Roentgen usou o raio-X para estudar a absorção nos pigmentos de chumbo. Em 1896, Wilhelm Köning fez o primeiro estudo da alteração de uma pintura utilizando os raios-X. Ainda neste ano, o cientista italiano Giuseppe Folgheraiter mediu momentos magnéticos em cerâmicas Etruscas (Folgheraiter, 1896; Leute, 1987).

Da química e da física desde o final do século XVIII, entrando na físico-química no final do século XIX, chega o século XX no qual se desdobram as abordagens interdisciplinares, envolvendo historiadores da arte, curadores, físicos e químicos. Um grande incentivador da interdisciplinaridade nesse período foi Edward Forbes, que em 1931 criou o *Department for Conservation and Technical Research*, no *Fogg Art Museum* da Universidade de Harvard, hoje chamado *Straus Center for Conservation and Technical Studies*. Os trabalhos realizados nesta instituição chamaram atenção para investigação de materiais arqueológicos e técnicas de arte, bem como para questões relacionadas à procedência de produções artísticas originais (Ainsworth, 2005; Rosado, 2008). O mesmo museu da Universidade de Harvard publicou no ano seguinte, 1932, o periódico *Technical Studies in the Field of Fine Arts*. Dentre as contribuições da interdisciplinaridade, surgem traduções de manuais artísticos antigos. É digna de nota a publicação da tradução em

língua inglesa do histórico *Il libro dell'Arte*, com o nome de *The craftsman's handbook* (Manual do artífice), contendo a descrição de materiais e métodos empregados na produção artística, escrito no século XV por Cennino d'Andrea Cennini, na Itália (Cennini, 1988; Rosado, 2008), e traduzido por D.V.Thompson, no mesmo 1932. Em 1934, Irene Curie, filha de Marie e Pierre, junto com seu marido, Frederic Joliot, descobriram a radioatividade artificial. Eles mostraram que as partículas identificadas por Rutherford, como partes dos núcleos atômicos expelidos por elementos naturalmente radioativos, poderiam ser usadas para bombardear elementos não-radioativos e induzir esses elementos a serem radioativos. Essa foi uma grande descoberta que, posteriormente, daria origem à análise por ativação com nêutrons que se tornaria muito importante para a análise de materiais arqueológicos (Munita *et al.*, 2005). Os princípios da análise por ativação com nêutrons foram estabelecidos por volta de 1936, por Georg Hevesy e Hilde Levi (Hevesy & Levi, 1936). Já em 1935, no Museu Brookllyn de Nova York, Estados Unidos destacou-se a utilização do raio-X em pesquisa sobre autenticação de pinturas (Mancia, 1944; Rosado, 2008).

A datação é uma técnica muito utilizada em estudos arqueológicos e geológicos. A técnica mais antiga de datação é o arqueomagnetismo cujo pioneiro foi Emile Thellier, em 1936. No entanto, foi a década de 1940 que trouxe importantes contribuições para a arqueometria envolvendo métodos de datação. Nessa década surgiu a primeira datação por decaimento argônio-potássio e também os métodos baseados nas análises de flúor e nitrogênio. Em 1940 foi desenvolvida uma ferramenta extremamente valiosa para a arqueologia, antropologia e ciências da terra: a datação por radiocarbono (^{14}C), por Willard Frank Libby. Ainda nesta década, foi realizado o primeiro exame de resistência mecânica por Richard John Copland Atkinson, em Oxfordshire, Inglaterra, em 1946 (Leute, 1987).

As pesquisas desenvolvidas no período da Segunda Guerra Mundial marcam o surgimento de grandes avanços tecnológicos, entre eles, surgem melhorias nos instrumentos de reconhecimento aéreo que, eventualmente, poderiam ser igualmente empregados em arqueometria. Destaca-se o desenvolvimento da prospecção magnética, partindo de radar aéreo desenvolvido para detectar aviões e navios, chegando ao sistema *Ground Penetrating Radar* (GPR - Radar de Penetração no Solo), que só foi introduzido no início dos anos 1970 nas pesquisas arqueológicas (Leute, 1987). A Segunda Guerra Mundial também provocou avanços científicos e tecnológicos em muitos outros campos. Nos anos imediatos do pós-guerra um grande número de técnicas analíticas foram voltadas

para os estudos arqueológicos, entre elas, a análise por raio-X, a microscopia eletrônica, a espectroscopia de massa, a análise por ativação com nêutrons, entre outras.

A espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica (EPR) descoberta por E. K. Zavoisky em 1945, também é uma das técnicas que surgiram nesse período e hoje é aplicada à arqueometria. Desde sua descoberta, a EPR tem se desenvolvido como um importante método de investigação molecular e de estruturas cristalinas, reações químicas e outros problemas em física, química, biologia, medicina e arqueologia (Leybold, 2000).

Um segundo momento de intenso crescimento tecnológico foi o período da corrida armamentista entre os Estados Unidos e a Rússia, período conhecido como Guerra Fria (anos 50 e 60), por exemplo, neste período foi disponibilizado o uso de películas infravermelhas, detectores com maior sensibilidade, exatidão e precisão (Leute, 1987). Neste período também foi possível conhecer mais os poderes e efeitos da radioatividade com construções e testes de bombas nucleares.

Em 1953 surge a datação por Termoluminescência, os resultados preliminares deste estudo foram relatados em 1960. No entanto, só em 1962 que a técnica é mencionada pela primeira vez para a datação de cerâmica. Contudo, os procedimentos precisos de medição foram desenvolvidos somente por volta de 1970. No ano de 1954, J. Robert Oppenheimer, o pai da bomba atômica, sugeriu a Sayre e a Dodson que a análise por ativação com nêutrons pudesse ser útil para realizar a análise química de cerâmicas arqueológicas do Mediterrâneo com o propósito de determinar sua procedência, precedendo assim, o uso dessa técnica no campo da arqueometria (Pollard, 2008).

Em 1956, John Stone e L.C. Thomas usaram espectroscopia de emissão óptica (OES) para determinar alguns elementos traço presentes em faianças e faianças vítreas manufaturadas no Egito e alguns lugares da Europa, este estudo foi realizado para caracterizar quartzo, areia e álcali utilizado na sua manufatura. Este estudo é um exemplo claro do uso de princípios químicos para estabelecer a procedência de faianças recuperadas de sítios arqueológicos, verificando assim se as peças eram provenientes da Inglaterra, do Egito ou do leste do Mediterrâneo. Esta questão foi de grande importância arqueológica, uma vez que, a partir desse momento essa inovação tecnológica se difundiu do oriente para o ocidente. Embora os resultados iniciais de OES fossem ambíguos, os dados foram analisados, subsequentemente, por Newton e por Renfrew, que sugeriram uma origem local para as faianças com base nas concentrações de estanho, alumínio e magnésio. Esta conclusão foi confirmada por meio da análise por ativação com nêutrons realizada por Aspinall. No entanto, vale ressaltar que, os primeiros relatórios sobre análise de material

arqueológico analisados por meio da análise por ativação com nêutrons já haviam sido publicado em 1957 por Edward Vincent Sayre e Richard W. Dodson (Pollard *et al.*, 2007).

Um importante fato para a arqueometria ocorreu em 1958 quando surgiu, pela primeira vez, o termo “Arqueometria”, que foi introduzido na edição da revista internacional *Archaeometry* com abordagens envolvendo as ciências físicas e biológicas com a arqueologia e a história da arte. O *Archaeometry* surgiu como um boletim do *Research Laboratory for Archaeology and the History of Art – RLAHA*, da Universidade de Oxford, Londres, cujos fundadores foram Christopher Hawkes e lordes Cherwell, sob a liderança de E.T. (Teddy) Hall, em 1955. Para este primeiro volume a intenção não era ultrapassar os canais normais de publicação, sua finalidade era fornecer meios rápidos de circular os resultados de pesquisas concluídas, para publicar os projetos parcialmente bem sucedidos que, normalmente, não eram publicados, além de apresentarem relatórios parciais de alguns dos trabalhos em curso. Essa primeira edição continha cinco contribuições: duas sobre a análise química da cunhagem grega; uma que descrevia a aplicação da análise por ativação com nêutron em utensílios e moedas antigas da ilha de Samos; outra sugeria o uso de medidas direcionadas utilizando o campo magnético da terra como uma técnica de datação para artefatos chineses de Iú (Yue), e outra sobre o uso da prospecção magnética como uma técnica de localização de fornos Romano-Britânicos no vilarejo de Water Newton (Pollard, 2008).

Apesar das metas relativamente modestas do boletim, esse pequeno volume conteve duas contribuições, particularmente, significativas para a arqueologia: a apresentação dos dados do primeiro exame geomagnético arqueológico do mundo – a prospecção magnética com o magnetômetro de prótons (Aitken, 1958) e o segundo trabalho sobre análise de material arqueológico por meio da análise por ativação com nêutrons (Emeleus, 1958).

Durante a segunda metade do século XX, observa-se o esforço de alguns cientistas para que o emprego de seus estudos arqueométricos fosse apresentado como suporte às análises arqueológicas. Porém esse fator pode ser entendido, uma vez que, até a década de 70 a aplicação dessa metodologia interdisciplinar não havia sido difundida, plenamente, entre as instituições universitárias e museológicas (Rosado, 2008).

As últimas etapas de grande relevância em estudos arqueométricos foram o desenvolvimento de equipamentos que apresentassem maior sensibilidade, precisão e exatidão, além da possibilidade do uso de dados processados em computador, o que teve

como pioneiro Irwin Scollar, no final do ano de 1975. Esses fatores, atualmente, são indispensáveis em estudos científicos.

Como se pôde verificar, a aplicação de exames científicos como ferramentas analíticas para o estudo de artefatos arqueológicos, a partir do século XIX, intensificou-se, consideravelmente, nos séculos XX e mesmo agora no século XXI, sendo um novo tipo de avaliação de artefatos arqueológicos, levando em consideração metodologias interdisciplinares que envolvem o emprego das ciências exatas e humanas. Essa abordagem vem contribuindo, imensamente, para os estudos nas áreas da arqueometria e história da arte técnica (Ainsworth, 2005). Como resultado desta interdisciplinaridade, atualmente, é intenso o uso de técnicas de caracterização físico-química em estudos de vestígios arqueológicos (Felicíssimo *et al.*, 2004).

O estudo de artefatos arqueológicos, como fragmentos cerâmicos, é extremamente importante na arqueologia, uma vez que, o estudo de cerâmicas arqueológicas é essencial no processo de reconstrução da pré-história humana, especialmente para o estabelecimento das relações sociais e culturais entre as comunidades (Gliozzo, *et al.*, 2008; Scarlett *et al.*, 2007; Latini *et al.*, 2001;). Por serem duráveis, conseqüentemente, resistentes às variações climáticas, esses objetos são os mais encontrados e estudados (Munita *et al.*, 2004a).

As cerâmicas, do ponto de vista geológico, são formadas a partir de rochas sedimentares, cujo principal componente é a argila, isto é, alumínio silicatos de composição indefinida. Os principais componentes da argila são Al_2O_3 e SiO_2 , os quais se encontram presente em quantidade maiores que 10%. Impurezas menores, tais como óxidos de Na, Mg, K, Ca, Ti e Fe são encontradas em concentrações que variam de 0,1 a 5%. Entretanto, são os elementos traço (menores 0,1%) cuja presença na argila é “acidental”, os que normalmente proporcionam a melhor informação para estudos arqueométricos. Esta característica torna, estatisticamente, improvável que a concentração de vários elementos traço na argila de uma determinada localidade coincida quantitativamente com a de argila de outras localidades (Glascok, 1992; Latini *et al.*, 2001). Sendo assim, as propriedades microscópicas da cerâmica, tal como a composição química e mineralógica, são capazes de revelar informações seguras a respeito das comunidades antigas e este é um dos principais motivos pelos quais pesquisadores vêm fazendo uso de técnicas eficazes para caracterizar cerâmicas (Toyota *et al.*, 2008; Scarlett *et al.*, 2007; Cooper *et al.*, 2008).

Nas últimas décadas, houve um aumento significativo dos estudos sobre cerâmicas visando compreender fatores como, produção cerâmica (Arnald, 2000; Costin,

2000), tecnologia da manufatura (Gliozzo & Turbanti, 2004; Hegmon, 2000; Kalentzidou, 2000;), o uso dos artefatos manufaturados (Druc, 2000), bem como, seu intercâmbio cultural e/ou mesmo comercial, entre outros fenômenos sociais (Santos, 2007; Glascock, 2003). Uma das maneiras de identificação e classificação dessas cerâmicas é por meio da análise dos perfis estratigráficos e de técnicas tipológicas (estudos da decoração, cor, forma, textura etc). Entretanto, estas variáveis associadas aos resultados das técnicas arqueométricas, apresentam um conjunto maior de informações para os estudos de procedência; assim como, para a investigação sobre a produção destes artefatos cerâmicos (Lei *et al.*, 2007; Lin *et al.*, 2007; Marengo *et al.*, 2005; Munita *et al.*, 2003, 2004b). De modo geral, os principais aspectos estudados em arqueometria são a composição química, as técnicas de manufatura e as cronologias dos vestígios resgatados (Santos, 2007; Felicíssimo, 2004). O que confirma, mais uma vez, que a interdisciplinariedade entre as ciências exatas e humanas vem contribuindo, significativamente, na obtenção de melhores resultados.

Como foi mencionada, a aplicação de técnicas físico-químicas em estudos arqueométricos vem de longa data. Atualmente, existem vários exemplos da aplicação de técnicas utilizadas em pesquisas arqueométricas envolvendo material cerâmico, entre elas destacam-se técnicas responsáveis pela análise da temperatura de queima e seu processo de confecção tais como, difratometria de raios-X (XRD) (Felicíssimo *et al.*, 2004), espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica (EPR) (Bensimon *et al.*, 1998) e espectroscopia Mössbauer (Wagner & Kyek, 2004). Técnicas de microscopia óptica e microscopia eletrônica de varredura (MEV) (Felicíssimo *et al.*, 2001; Fortina *et al.*, 2008) vêm sendo utilizadas em estudos de tecnologias antigas de manufatura. Técnicas como a termoluminescência (TL) são utilizadas para a datação de cerâmicas (Sanchez *et al.*, 2008). Várias técnicas analíticas estão disponíveis para estudos da composição química e mineralógica de materiais de origem arqueológica e de objetos de arte, entre eles estão, a análise por ativação com nêutrons (NAA) (Toyota *et al.*, 2008; Grave *et al.*, 2008; Santos, 2007; Belfiore *et al.*, 2007; Glascock *et al.*, 2004; Munita *et al.*, 2004), fluorescência de raios-X (XRF) (Zindovic *et al.*, 2008; Valesco *et al.*, 2006), difratometria de raios-X (XRD) (Zindovic *et al.*, 2008; Goulart *et al.*, 2006), microscopia eletrônica de varredura (Felicíssimo *et al.*, 2004), emissão de raios-X induzida por prótons (PIXE) (Torres *et al.*, 2008), espectrometria de massas com fonte de plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) (Cooper *et al.*, 2008), espectroscopia de absorção atômica (AA) (Zulla *et al.*, 2004), espectroscopia de supressão Compton (Nyarko *et al.*, 2007), entre outras técnicas.

Para os estudos de proveniência, a análise da composição química do material cerâmico é um parâmetro analítico de extrema importância, lembrando que, são as pequenas diferenças nas concentrações dos elementos nas amostras que permitem diferenciar as cerâmicas. Entre as várias técnicas para determinação de elementos traço, a INAA associada com a espectrometria de raios gama de alta resolução, tem sido preferencialmente usada para a determinação da composição química nas amostras, porque apresenta várias vantagens, tais como alta sensibilidade, precisão e exatidão (Toyota *et al.*, 2008; Scarlett *et al.*, 2007; Bishop & Blackman, 2002). Além de usar na análise uma massa muito pequena da amostra, o que é extremamente conveniente em se tratando de material arqueológico.

Devido à grande quantidade de amostras analisadas e ao número de variáveis determinadas (elementos), a análise estatística multivariada torna-se indispensável para a interpretação dos resultados. A aplicação do método estatístico em resultados experimentais visa a classificação e a ordenação de objetos relacionados entre si em função de sua composição química. Para esse fim diversos métodos têm sido utilizados, tais como, a análise de agrupamento, análise discriminante, análise de componentes principais, análise por meio de redes neurais, entre outras (Toyota *et al.*, 2008; Santos, 2007).

O estudo da temperatura de queima de peças cerâmicas encontradas em sítios arqueológicos é de extremo interesse na elucidação do modo pelo qual, povos antigos, fabricavam seus utensílios. A espectroscopia de Ressonância Paramagnética Eletrônica (EPR) é uma das técnicas utilizadas para medir a temperatura de queima, uma vez que, argilas e materiais cerâmicos apresentam espectros de EPR que evidenciam a temperatura na qual a cerâmica foi queimada (Bensimon *et al.*, 1998).

A análise mineralógica das cerâmicas também é um estudo relevante para as cerâmicas arqueológicas, visto que ela é capaz de analisar minerais aditivos (inclusões), argilominerais e produtos de transformação presente na pasta cerâmica. Uma técnica muito utilizada para este fim é a difratometria de raios-X (XRD) (Santos, 2007).

Levando-se em consideração que o estudo de cerâmicas arqueológicas é essencial no processo de reconstrução da pré-história humana, os estudos das cerâmicas da Ilha do Marajó em seu contexto arqueológico visam compreender a dinâmica de ocupação das sociedades Marajoara que habitaram essa ilha, entre os séculos IV e XIV. Bem como entender os modos de vida das comunidades, as relações entre os grupos que habitaram a região e seu desenvolvimento tecnológico. Pesquisas referentes aos grupos ceramistas da

cultura Marajoara têm-se intensificado nas últimas décadas (Schaan, 1997, 2004a; Toyota *et al.*, 2008).

A cultura Marajoara é caracterizada por sociedades complexas que desenvolveram um sistema intensivo de subsistência para sua população e produção de cerâmicas. As cerâmicas Marajoara se destacam, principalmente, por serem abundantes, de alta qualidade e minuciosamente decoradas com incisões e excisões em sua superfície. Seu estilo cerâmico é caracterizado por uma cerâmica altamente elaborada em forma e decoração. A complexidade do estilo e iconografia deste material serve como fonte de informação na cronologia, economia e ideologia desta cultura. A cerâmica também desempenha um importante papel como objeto de estudo, suas variações de decoração, modelos e funções, ajudam a caracterizar comportamentos da sociedade. Deste modo, a cerâmica Marajoara reveste-se de particular importância tanto sob o ponto de vista arqueológico, cultural, assim como o aspecto social. O conjunto cerâmico é caracterizado como sendo uma das mais desenvolvidas no hemisfério Sul, tratando-se de um conjunto não relacionado com outras cerâmicas já estudadas. São cerâmicas que caracterizam diferentes atividades na cultura e diferentes posições sociais na sociedade. Constituem um rico acervo do ponto de vista de informações, possibilitando relações em diversos níveis materiais e simbólicos de sua cultura.

Apesar da identificação, no final do século XIX, da existência dessa complexa sociedade que habitou a Ilha do Marajó entre 400 e 1350 d.C., esse fator não influenciou em maior número de pesquisas dirigidas a essa cultura, denominada cultura Marajoara. Atualmente, apesar do importante legado deixado pela sociedade Marajoara, poucos são os estudos relacionados à sua cultura, devido à falta de incentivo para pesquisas arqueológicas.

Neste trabalho caracterizaram-se 204 amostras de cerâmicas Marajoaras arqueológicas e 9 peças de cerâmicas contemporâneas Marajoara, provenientes da Ilha do Marajó, por meio da análise por ativação com nêutrons instrumental (INAA), espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica (EPR) e difratometria de raios-X (XRD), com o propósito de contribuir na identificação de falsas cerâmicas e colaborar no combate do seu comércio ilegal. Por meio da INAA determinaram-se as concentrações elementares de Ce, Co, Cr, Cs, Eu, Fe, Hf, K, La, Lu, Na, Nd, Rb, Sc, Sm, Ta, Tb, Th, U, Yb e Zn em 156 fragmentos cerâmicos Marajoara cedidos pelo Museu de Arqueologia e Etnologia da USP, 48 amostras de fragmentos cerâmicos cedidos pela Prof^a Denise Pahl Schaan, curadora do Museu do Marajó e 9 peças de réplicas contemporâneas de cerâmica

Marajoara. Foi realizado um estudo sobre o efeito do tempero e possíveis erros analíticos, por meio da Distância Modificada de Mahalanobis. Métodos estatísticos multivariados como análise de conglomerados, análise de componentes principais, análise discriminante e de seleção de variáveis (análise por *Procrustes*) foram utilizados para verificar a similaridade/dissimilaridade entre os fragmentos cerâmicos.

Este trabalho foi realizado em colaboração com o Prof^o Dr Eduardo Góes Neves, Prof^a Dr^a Cristina Demartini do Museu de Arqueologia e Etnologia da USP (MAE-USP) e a Prof^a Dr^a Denise Pahl Schaan curadora do Museu do Marajó, responsáveis por cederem amostras arqueológicas da cerâmica Marajoara.

OBJETIVOS

O objetivo deste projeto foi caracterizar fragmentos cerâmicos arqueológicos Marajoara e peças contemporâneas Marajoara (réplicas), por meio das técnicas de análise por ativação com nêutrons (INAA), espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica (EPR) e difratometria de raios-x (XRD). Os resultados experimentais obtidos tiveram o propósito de formar um banco de dados com as características físico-químicas das cerâmicas Marajoara arqueológicas, de modo a contribuir na preservação do material cultural arqueológico da Ilha do Marajó e colaborar na identificação de peças falsas comercializadas, ilegalmente, como sendo peças arqueológicas. Além de colaborar com os estudos arqueológicos que foram e estão sendo realizados por arqueólogos, permitindo confirmar ou levantar novas hipóteses sobre a cultura Marajoara.

CULTURA MARAJOARA

Estudos sobre a arte pré-histórica costumam descrever, classificar, comparar e discutir as manifestações artísticas em sociedades conhecidas arqueologicamente.

As origens das diversas culturas que se estabeleceram na Bacia Amazônica em épocas muito anteriores à colonização da região é ainda hoje um vasto campo para estudos, pesquisas e especulações. Na Amazônia foram encontrados vários indícios da existência de avançadas culturas indígenas que viveram no passado, entre elas, destacam-se as da Ilha do Marajó. Várias são as hipóteses que indicam as possíveis origens dos povos que habitaram a Ilha do Marajó. Uma delas é a de que as fases arqueológicas sucessivas da Ilha do Marajó foram seis, correspondendo, cada uma, a diferenças culturais e a diferentes níveis de ocupação. A primeira fase conhecida como Ananatuba habitou a costa norte da ilha entre 1500 e 1000 a.C. A segunda, Mangueiras, conquistou e assimilou a anterior, entre 1100 a.C. e 900 a.C., convergindo para o centro da ilha. Acauã, a suposta terceira Fase, não foi datada de uma maneira consistente, supõe-se que habitaram a ilha por volta de 1000 a.C. A fase Formiga, quarta Fase, dá início ao complexo social que a ilha viria a ter posteriormente. Nessa Fase os povos convergiram para a região do lago Arari, vivendo lá de 0 a 800 d.C., vale ressaltar que a cerâmica desenvolvida nesta fase era inferior a dos grupos anteriores. A Fase Marajoara ocupou a ilha de 400 até 1350, também na região do lago Arari; passando por uma transição da Fase Arari para a Fase Marajoara. A Fase Aruã foi sucessora à Fase Marajoara, sendo o único grupo existente em Marajó quando da chegada dos europeus, que, a partir de 1500, dizimaram o gentio da região. A Figura 1 mostra a cronologia das fases arqueológicas da Ilha do Marajó (Schaan, 2004a)

A Fase Marajoara cujo povo ocupou uma área circular tendo por centro o Lago Arari, no Marajó, apresentou seu apogeu retratado nos achados arqueológicos, que se caracterizavam pela exuberância e variedade da decoração, utilizando pintura vermelha e preta, sobre engobo branco. Sua cultura destaca-se e é marcada pela presença de sociedades não-literárias muito complexas.

Figura 1. Cronologia das fases arqueológicas da Ilha do Marajó (Schaan, 2004a)

O início da fase Marajoara se dá por volta de 400 d.C, sobre as planícies alagadas da Ilha do Marajó. Por cerca de 1000 anos, aquelas sociedades ocuparam um ambiente caracterizado por uma alternância dramática entre enchente e seca. A Fase Marajoara simboliza a época de um povo de cultura avançada. Nesta fase vive-se a tradição policrômica, com exuberância e variedade da decoração.

Os Marajoaras podiam não construir pirâmides, como os maias do México, mas suas proezas de engenharia foram além das ocas indígenas que os portugueses encontraram no litoral. Construindo aterros, canais e diques, os povos Marajoara transformaram a paisagem e otimizaram a coleta e produção de alimentos, obtendo recursos em quantidade suficiente para crescer em população e complexidade social. A Ilha do Marajó possui uma grande quantidade de tesos, aterros enormes (podiam ter até 12 metros de altura e 200 de comprimento, abrigando cerca de 1000 pessoas) sobre os quais eram erguidas suas casas. Sua função primordial era proteger os moradores contra a água, visto que, pelo regime de chuvas da região a ilha ficava alagada durante metade do ano. Mas, com o passar do tempo, é provável que os tesos tenham virado símbolos de poder dos caciques. A civilização marajó não deixou para a posteridade cidades e/ou obras de arquitetura, porém legou uma cerâmica pela qual pode ser reconstituída boa parte da sua história. As cerâmicas Marajoaras são consideradas como um dos conjuntos cerâmicos mais bonitos e sofisticados das Américas. Seus desenhos labirínticos e repetitivos podem ser entendidos como uma linguagem iconográfica, que comunicava sobre a ordem das coisas, das relações entre humanos e animais e sobre papéis sociais, gênero e status. Os Marajoaras também desenvolveram ideogramas, que se combinavam e se repetiam. As narrativas gravadas na cerâmica se referem à mitologia marajoara, marcada por animais como lagarto, escorpião,

jararaca e, podendo ser estudadas e compreendidas a partir de sua lógica. Isso não significa, porém, que os Marajoaras tenham chegado perto da escrita. Nunca se saberá se eles teriam evoluído para ideogramas ou hieróglifos.

A cultura Marajoara começou a ser estudada desde o final do século XIX, quando naturalistas e outros viajantes tomaram conhecimento da fantástica cerâmica que era encontrada enterrada em grandes aterros artificiais.

Boa parte dos acervos de cerâmica Marajoara em museus são decorrentes de doações particulares ou coletas de pesquisadores. Em geral, as coleções são pouco estudadas, pois a falta de informações sobre o contexto de coleta limita as possibilidades de interpretação das práticas sociais que deram origem aos objetos (Schaan, 2009)

O meio ambiente e seus recursos na *Ilha do Marajó*

O arquipélago do Marajó, no estado do Pará e na região leste da Amazônia, encontra-se cercado, a noroeste, por um dos maiores rios do mundo, o Amazonas, ao sul pelo rio Pará, a sudeste pelo rio Tocantins, e, finalmente, a noroeste pelo oceano Atlântico (Figura 2). O arquipélago é formado por paisagens de grande beleza, apresentando praias atlânticas estonteantes, imensos açazais, além da presença de rebanho bufalino, também merecedor de destaque por ser o maior do Brasil. A cerâmica, ainda hoje produzida por populações locais, é exportada para o mundo inteiro, via Icoaraci, bairro de Belém, e sua produção de frutos do mar faz do Pará o maior produtor de peixe do país.

O número de ilhas que formam o arquipélago é inexato, visto que há o surgimento ou desaparecimento constante de muitas ilhas devido ao regime climático equatorial tropical de alternâncias entre as estações de chuva e seca. Contudo, registram-se 1200 ilhas, a maior delas é Marajó com, aproximadamente, 50 mil km², quase o tamanho da Bélgica ou Suíça, é a maior ilha fluvial do mundo.

A vida em Marajó é marcada por duas estações climáticas bem distintas. Durante metade do ano, os terrenos da ilha são cobertos por água, restando alguns poucos locais de terra e vegetação visíveis devido a estação chuvosa, entre janeiro e junho. A outra metade do ano, entre agosto e dezembro, destaca o período em que os pequenos riachos somem e a terra se torna seca, transformando as pastagens em um deserto árido devido à seca. Essas alternâncias sazonais, bem como a influência da cheia ou seca, têm um dramático efeito na paisagem. (Schaan, 2001, 2004b)

Muitas das primeiras populações humanas se estabeleceram na costa, bem próximas ao mangue, o que facilitava o acesso aos recursos aquáticos da região (Figura 2).

ou a que etnia pertenciam, é possível deduzir que não faziam parte dos troncos lingüísticos Tupi ou Aruaque, sendo mais provável que a população marajoara fosse formada por grupos multiétnicos e multilingüísticos que chegaram e se estabeleceram na ilha em diversos momentos históricos. A economia marajoara era baseada principalmente na pesca. Apesar de também serem caçadores, não há informações sobre suas caças preferidas, já sua agricultura não era importante na área dos campos, pois ali o solo é muito pobre em nutrientes, argiloso e impermeável (Schaan, 2004a, 2009).

Os tesos Marajoara

Os tesos são elevações introduzidas em Marajó pelos povos da Fase Marajoara e ocorreram por uma questão de tradição deste povo, ou mesmo em virtude de que as poucas elevações e inundações não permitiam a utilização do tipo de habitação mais comum. Sobre os tesos eram construídas suas casas, cemitérios e oficinas de cerâmica, sendo encontradas uma grande quantidade e variedade.

Localizados nas pastagens e perto das florestas, assim como nas cabeceiras dos rios, um ou dois grandes tesos são encontrados com vários outros menores ao redor, indicando, provavelmente, a existência de um padrão de hierarquias. Os tesos mais altos eram construídos como resultado de constantes acréscimos de terra laboriosamente carregada de áreas adjacentes, bem como de fundos dos ribeirões das redondezas. É claro que as construções dos tesos teriam sido planejadas, plataformas essas criadas para protegê-los das inundações anuais. Esses aterros artificiais, em alguns casos, chegavam a atingir até 200 metros de comprimento por 30 metros de largura e 10 metros de altura. No contexto social eles foram, rapidamente, investidos de simbólico significado de prestígio e liderança. Isso provavelmente estimulou rivalidade e competição entre centros regionais. No entanto, ainda é difícil especificar, exatamente, que tipo de economia política integrou os centros políticos e cerimoniais. Todavia, supõe-se que eles mantinham um certo nível de autonomia política com o tempo, e uma necessidade contínua de projetar sua identidade cultural, como é aparente nas diferenças marcantes existentes nos pertences mortuário (Roosevelt, 1991)

A abundância de cerimônias e rituais funerários reforça a crença de que os tesos eram centros políticos e cerimoniais aos quais os menores eram subordinados. Os tesos são, hoje, objetos de estudo de arqueólogos, na medida em que, muitas vezes, guardam grande quantidade de peças de cerâmica.

Uma grande variedade de urnas funerárias é encontrada nos tesos. As urnas funerárias são, caracteristicamente, da Fase Marajoara e o período mais importante da arte ceramista dos povos da ilha. Elas eram destinadas a enterros secundários, ou seja, somente ossos eram colocados em seu interior. Além dos ossos foram encontradas em algumas urnas funerárias, areia, cinza e fragmentos de cerâmicas (Schaan, 2004a)

O complexo funerário

Os Marajoaras deixaram para trás um grande número de sítios arqueológicos que nunca foram adequadamente avaliados. Assim, apenas pesquisas informais de reconhecimento foram levadas a cabo em Marajó, e não sendo investigados sistematicamente padrões de assentamento regionais.

Um dos grandes destaques da Cultura Marajoara se deve ao desenvolvimento de um dos complexos funerários mais proeminentes das Américas. Rituais funerários eram um importante foco da cultura, e os tesos-cemitérios é uma das primeiras peculiaridades de depósitos Marajoara que atraem a atenção dos observadores, por causa de sua proeminência topográfica e da riqueza de suas peças. Todos os cemitérios conhecidos estão localizados ao norte da ilha. Em alguns locais de terra preta, fora dos tesos investigados, foram encontradas urnas funerárias, mas ninguém ainda documentou enterros em tais locais (Roosevelt, 1991).

É comum encontrar junto à urna funerária um número pequeno de ferramentas e de ornamentos. Artefatos cerâmicos são os principais elementos que sobreviveram da cultura material Marajoara. A grande maioria destes objetos provem de contextos mortuários e mostram a adoração aos antepassados e à existência da forte crença de vida depois da morte. Os rituais funerários seguiam um padrão consistente, mas havia diferenças no tratamento dos mortos e essas diferenças estavam relacionadas ao *status* social do indivíduo.

As instalações funerárias elaboradas e bem distribuídas tais como, os cemitérios Marajoara, são conhecidas de estudos culturais cruzados, e usadas para simbolizar a genealogia das tribos e cacicados. Cada cemitério devia representar grupos sociais, genealógicos ou cerimoniais, como clãs, linhagens ou grupos residentes, tais como casas de famílias estendidas ou famílias individuais, e deviam funcionar, geralmente, como templos. É sabido que os enterros Marajoara eram feitos em urnas funerárias de cerâmica, geralmente, com a presença de um prato ou uma tigela cerâmica utilizada como tampa. Estudos realizados por pesquisadores mostram que alguns dos tesos tinham uma discreta

distribuição espacial de cemitérios, e que as urnas eram altamente aglomeradas dentro desses espaços, próximas umas às outras (Farabee, 1914-1915).

O grande número, tamanho e sua aparente continuidade temporal dos cemitérios são uma importante fonte de informações sobre a cultura Marajoara. Segundo Roosevelt (1991), das centenas de cemitérios Marajoara escavados, apenas quatro ou cinco foram documentados, no entanto, nenhum foi escavado adequadamente de uma forma profissional, com desenhos ou fotografias das urnas e seus pertences, covas funerárias ou análise osteológica dos ossos; relação dos pertences e classificação da proveniência dos objetos. Tais evidências seriam cruciais para o estudo da organização política, social e econômica das comunidades Marajoara.

O conjunto de artefatos para os enterros Marajoara parecia variar bastante dentro dos sítios. Alguns eram ricamente adornados com vasos de cerâmica decorados, ou não, e uma especial variedade de objetos, como tampas púbicas, instrumentos para rapé, figuras, fuso, tamboretes, instrumentos musicais, ferramentas exóticas e ornamentos. Estatuetas, tamboretes e tigelas contendo oferendas, tais como frutas e outros objetos, também eram encontrados em volta da urna. Homens eram sepultados com machados e ornamentos raros de rocha. Havia, é claro, os adornos de materiais vegetais que, infelizmente, não se preservaram. Mulheres eram sepultadas com tangas de cerâmica e pequenos potes. Às vezes a tanga era colocada junto ao esqueleto dentro da urna e em poucos casos embaixo do crânio.

Vale ressaltar que os primeiros salvamentos das peças funerárias tendiam a selecionar as urnas maiores e mais extravagantes para a escavação, geralmente indo atrás de alguma urna lisa que as contivesse. Esta prática objetivava dar ênfase à coleção de enterros de pessoas de maior *status*. Se pessoas de menor *status* fossem enterradas, geralmente, em urnas lisas então, seus ossos e pertences seriam excluídos da coleção.

Para Roosevelt (1991), no futuro, será importante realizar pesquisas sistemáticas com o propósito de se obter informações sobre a distribuição, atividades, e interações das populações da cultura de Marajoara, determinando a natureza e números dos diferentes tipos de ocupações.

Cerâmica Marajoara

Um dos grandes destaques da Fase Marajoara está relacionado à abundância de artefatos elaborados, variados e, freqüentemente, encontrados em grandes quantidades iguais (Meggers & Evans, 1957). Os artefatos podem ser de diferentes tipos tais como,

recipientes de cerâmica, estatuetas, estátuas grandes, coberturas públicas, pingentes, ornamentos para orelha e lábio, painéis de pintura, instrumentos para rapé, objetos curiosos, como tubos, funis, varas, maçanetas, fusos, selos de rolo, apitos, chocalhos, tamboretes, e todos os tipos de miniaturas de cerâmica, machados, enxós, amassadores, trituradores, martelos, amoladores, e ornamentos de pedra. As formas dos vasos cerâmicos incluem urnas, jarras, garrafas, copos, tigelas, pratos, vasos compostos e pratos segmentados. A grande abundância, elaboração, variedade e alta qualidade dos materiais são fatores que evidenciam a sociedade Marajoara como uma sociedade complexa, estratificada e especializada (Figura 3). Os artefatos Marajoara são ideais para estudos investigativos de sua cronologia, além de abundante e variado também apresenta sua estratigrafia bem preservada e altamente organizada.

Figura 3. Artefatos cerâmicos Marajoara: (a) urna funerária, (b) prato pintado, (c) vaso decorado e (d) tanga (Schaan, 2001)

As cerâmicas Marajoara são decoradas utilizando-se uma ou mais das quatro técnicas: incisão, excisão, modelagem e pintura. A combinação destas técnicas com o uso de pintura branca e vermelha resultou em padrões sofisticados e a escolha de cores não era apenas resultado dos recursos disponíveis, mas conformava padrões culturais quanto à representação de animais, acontecimentos místicos, ou fatos da vida social.

Assume-se que grupos de hábeis artesãos eram responsáveis por produzir as peças seguindo fielmente as características adotadas. Segundo Schaan (2002), o ceramista construía a peça usando a técnica de superpor roletes de argila temperada, principalmente, com cacos cerâmicos moídos, em torno de uma base chata de formato arredondado. Após secar um pouco, a peça era novamente trabalhada, para dar o acabamento e a peça era queimada durante dias, dependendo do seu tamanho. Deste modo, o ceramista, nada mais era, do que o responsável por traduzir os mitos de criação e o folclore por meio de seus trabalhos.

Apesar de ser, na maior parte das vezes, um produto utilitário, a cerâmica é também uma forma de expressão social e cultural. Mais do que isso, ela é importante para a compreensão da organização econômica e social, sistemas de trocas e características tecnológicas da sociedade. No entanto, todas essas informações dependem de como se encontrou a cerâmica no contexto em que foi descartada pelas populações do passado (Schaan, 1997)

Como a cerâmica Marajoara é caracterizada pela sua durabilidade e boa fixação da coloração, é possível, mesmo após anos sob a terra resgatar peças de modo a identificar, claramente, pinturas, incisões e baixo-relevo que cobrem sua superfície o que deixa em evidência sua técnica sofisticada e bem desenvolvida.

Por apresentarem diferentes tipos e funções, a cerâmica Marajoara pode ser definida por meio de suas formas e sua distribuição no sítio arqueológico. A razão por estas formas serem interessantes é que elas podem ajudar a definir diferentes atividades nos sítios e diferentes grupos de pessoas dentro da sociedade.

Para Schaan, apesar das peças mais impressionantes serem as urnas funerárias, pelo seu tamanho e beleza da decoração, as peças menores, como miniaturas, tangas, vasos, pratos, estatuetas e uma infinidade de adornos usados nas vasilhas, mostram delicados padrões decorativos, figuras animais e humanas que se combinam de maneira harmoniosa, deixando claro todo o cuidado do artesão para diferentes tipos de peças (Schaan, 2002).

Funções da cerâmica

É possível que muitos objetos cerâmicos não fossem produzidos somente para rituais funerários, mas também para uso em festas e cerimoniais. Algumas destas cerâmicas podem ter pertencido ao seu dono durante a vida e com sua morte foi colocado junto ao corpo. Os tamboretes, as estatuetas, os machados de pedra e os ornamentos, provavelmente, eram de uso pessoal. Na verdade, eles são identificadores do *status* social do indivíduo (Meggers & Evans, 1957; Schaap, 2004a).

Outra função relacionada à cerâmica consiste no cozimento diário, preparo de alimentos e utensílios próprios para servir os alimentos. Estes são estilisticamente caracterizados por sua decoração mais simples, usualmente não representacional, com marcas de dedos, raspagens, escovados e simples pinturas gerais. As formas incluem xícaras, tigelas pequenas e de tamanho médio, pratos, garrafas, e jarros pequenos e grandes. Tais utensílios têm um contexto característico dentro dos sítios arqueológicos, sendo a cerâmica mais comum ao redor de fornos, também comum em sambaquis, mas raras em redutos rituais e entre objetos de enterro (Roosevelt, 1991).

A complexidade e grande variabilidade dos altamente ornamentados pratos de servir comida e a distribuição particular deles nos sítios sugerem a existência de uma elite ou de uma culinária cerimonial distinta da culinária diária. Os raros ossos de caça e peixes grandes encontrados com tais cerâmicas podem representar uma comida cerimonial, em contraste com os peixes pequenos e sementes predominantes nos sambaquis dos sítios. O complexo ritual alimentício Marajoara parece ter sido altamente desenvolvido, devido à existência de muitos pratos segmentados, presumivelmente para servir vários tipos de comida ao mesmo tempo, e muitos pratos com o que aparentam serem receptáculos de condimentos ao centro e uma extremidade larga para exibir a comida. Muitos dos recipientes deste complexo são extremamente grandes, com mais que um metro, indicando que um grande número de pessoas podem ter sido alimentadas ao mesmo tempo.

Há também as tangas de cerâmica que merecem um destaque especial. As tangas são uma evidência isolada do contexto cultural de Marajó, não se podendo precisar até hoje se a sua utilização era como ornamento pessoal ou peças ligadas exclusivamente a cerimônias de natureza religiosa. Tangas de fibras vegetais e de plumas são encontradas nas diferentes culturas indígenas da América; porém as tangas de barro são artefatos arqueológicos com evidência exclusiva na Ilha do Marajó, e têm servido de estudo para pesquisadores através dos tempos, sem se ter chegado a uma teoria definitiva. Acredita-se

que as tangas de barro estavam ligadas a cultos fálicos e salienta o extremo cuidado do artesão marajoara na fabricação e decoração destas peças (Schaan, 1997).

A tanga de cerâmica encontrada nas escavações arqueológicas tem o formato triangular, superfície abaulada, com os lados curvos e decorações únicas. Apresenta furos nos vértices, por onde se presume que eram enfiados finos cordões pelos quais a tanga era suspensa (Figura 3d).

Os Marajoaras também se destacaram por suas representações abstratas, geométricas e desenhos representativos, como animais e humanos ou as partes deles. A maioria dos desenhos representacionais era criada pela combinação de modelagem, incisão, excisão e pintura. Desenhos pintados e incisos sem modelagem são normalmente geométricos, freqüentemente, executados em larguras de duas linhas, e as formas de linha vão de curvilíneas a retilíneas. Desenhos geométricos são usados como decoração apenas no corpo dos recipientes, funcionando como decoração na vestimenta ou realizações nos corpos de humanos e certos animais. Exemplos de elementos representacionais são os pontos pintados ou golpes que representam os dentes ou cílios de pessoas, os ponteados usados para cabelos púbicos femininos e, os pequenos desenhos modelados usados para línguas, globos oculares, e mamilos. Os desenhos geométricos e representacionais, geralmente, ocorrem juntos nos mesmos recipientes, mas eles têm papéis diferentes nas composições em termos de localização e tamanho. Os melhores desenhos da arte representacional conhecidos são as grandes urnas funerárias na forma de humanos estilizados, mas também há muitos tipos de efígies animais menores (Roosevelt, 1991; Schaan, 1997, 2004a) Também há muitas estatuetas pequenas e recipientes que representam humanos e animais que interagem de vários modos. Assim, tanto humanos quanto animais podem constituir a forma de um recipiente de efígie; mas os animais geralmente acontecem mais como ornamentos pequenos em manivelas do que os humanos. Embora as imagens de animais sejam realmente mais numerosas na arte Marajoara, os humanos têm um papel mais proeminente, normalmente, sendo a imagem central ou maior em uma peça. Assim, a imagem humana será, freqüentemente, lembrada por meio dos recipientes ou estátuas como um todo, com animais aparecendo só como apêndices (Meggers, 1954).

Muito da arte marajoara é religiosa ou sagrada, a julgar pelo material e pelo contexto arqueológico e, por analogia a práticas de outras chefaturas e sociedades tribais, podendo se hipotetizar que ela poderia ter tido um conteúdo social ou político também (Roosevelt, 1991; Schaan 2003). Deste modo, é possível observar que vários são os fatores

que levam a considerar a Cultura Marajoara como sendo uma das mais altamente desenvolvidas do hemisfério, de maneira significativa não apenas para seu mérito estético intrínseco, mas também como evidência do papel da arte na sociedade e como uma ilustração de como as pessoas representaram a si próprias e ao mundo.

ASPECTOS TEÓRICOS DAS TÉCNICAS ANALÍTICAS

Análise por ativação com nêutrons (NAA)

Nas últimas décadas, com o desenvolvimento de novas tecnologias, a NAA (Análise por Ativação com Nêutrons) associada com a espectrometria de raios gama de alta resolução, tem se destacado na determinação da composição química em amostras de cerâmicas por apresentar várias vantagens, tais como, alta sensibilidade, precisão e exatidão (Munita, 2005a)

A NAA consiste em uma seqüência de eventos que ocorre durante a reação denominada *captura radioativa de nêutrons* (n, γ) (Figura 4). Quando um nêutron interage com o núcleo alvo por meio de uma colisão inelástica ou captura, há formação de um núcleo composto em um estado excitado. O núcleo composto passa para estados energéticos estáveis, quase que instantaneamente, devido à emissão de um ou mais raios gamas, denominados raios gamas prontos (Bode, 1996). Na maioria dos casos, esta nova configuração resulta em um radioisótopo com emissão de raios gamas característicos, com taxa de decaimento governada pela meia – vida ($T_{1/2}$) própria do radioisótopo (IAEA, 1990). A formação de um radionuclídeo pode ser representada pela seguinte reação nuclear:

A notação usual de uma reação nuclear é dada por:

onde,

AX isótopo do elemento X;

n partícula utilizada no bombardeamento do núcleo alvo;

γ partícula emitida após a reação;

${}^{A+1}X$ radioisótopo produzido.

Figura 4. Esquema do processo de captura de um nêutron por um núcleo alvo seguido da emissão de raios gama.

Dependendo da espécie radioativa em particular, a meia-vida pode alcançar desde frações de segundos até anos (Tabela 1) (Munita, 2005a).

Tabela 1. Propriedades nucleares dos radioisótopos utilizados.

ELEMENTO	RADIOISÓTOPO	$T_{1/2}$	E_{γ}^* (keV)
Ce	^{141}Ce	32,5 d	145,4
Cr	^{51}Cr	27,72 d	320,1
Cs	^{134}Cs	2,06 a	795,8
Co	^{60}Co	5,27 a	1332,5
Eu	^{152}Eu	13,4 a	1408,0
Fe	^{59}Fe	44,6 d	1099,3
Hf	^{181}Hf	42,4 d	482,2
K	^{42}K	15,52 h	1524,6
La	^{140}La	47,27 h	1596,2
Lu	$^{177\text{m}}\text{Lu}$	161 d	208,4
Na	^{24}Na	15 h	1368,5
Nd	^{147}Nd	10,99 d	531,0
Rb	^{86}Rb	18,7 d	1077,0

ELEMENTO	RADIOISÓTOPO	T _{1/2}	E _γ * (keV)
Sc	⁴⁶ Sc	83,8 d	889,3
Sm	¹⁵³ Sm	47,1 h	103,2
Ta	¹⁸² Ta	115 d	1221,4
Tb	¹⁶⁰ Tb	72,4 d	879,4
Th	²³³ Pa ¹	27,0 d	312,2
U	²³⁹ Np ²	2,35 d	228,2
Yb	¹⁷⁵ Yb	4,19 d	396,3
Zn	⁶⁵ Zn	243,8 d	1.115,5

1) Th é determinado por meio da reação $^{232}\text{Th} (n, \gamma) ^{233}\text{Th} \xrightarrow{\beta} ^{233}\text{Pa}$.

2) U é determinado por meio da reação $^{238}\text{U} (n, \gamma) ^{239}\text{U} \xrightarrow{\beta} ^{239}\text{Np}$.

*Energia da radiação gama emitida.

A identificação e quantificação das concentrações elementares são realizadas por meio de espectroscopia gama, que utiliza a energia e intensidade da radiação emitida para determinar o elemento e sua concentração.

Para a determinação da atividade induzida (A) em um dado elemento, depois de submetido à irradiação, é dada por (De Soete *et al.*, 1972):

$$A = \frac{z \varphi \sigma N_0 m f}{M} \left(1 - e^{\frac{-0,693 t_{irr}}{T_{1/2}}} \right) \quad (3)$$

onde,

z eficiência do detector;

φ fluxo de nêutrons;

σ seção de choque para captura radiativa;

N_0 número de Avogadro;

m massa da amostra;

f fração isotópica do elemento;

M massa atômica do elemento a ser determinado;

t_{irr} tempo de irradiação;

$T_{1/2}$ meia-vida.

A determinação das concentrações elementares das amostras analisadas pode ser realizada por meio do método absoluto, que consiste na medida direta das energias e intensidades da radiação emitida, aplicando-se os parâmetros conhecidos de σ , ϕ , z , etc. Entretanto, vale ressaltar que estes parâmetros nem sempre são conhecidos com uma boa exatidão.

Deste modo, para evitar o uso destes parâmetros, utilizou-se neste trabalho o método comparativo. O método comparativo baseia-se na comparação da atividade do elemento radioativo na amostra em estudo (A_a), a qual é proporcional a área do pico correspondente, com a atividade do elemento em um material cuja concentração elementar é conhecida, denominado de padrão (A_p). A amostra e padrão são irradiados em condições próximas e de forma simultânea para evitar erros devidos à heterogeneidade do fluxo de nêutrons. Da mesma forma, as medidas das atividades devem ser realizadas em condições idênticas para que a precisão do método não seja afetada (Balla *et al.*, 2004).

Escrevendo a relação (3), para um mesmo elemento da amostra e do padrão, irradiados e medidos na mesma geometria, podem-se obter as seguintes relações para as taxas de contagens para tempo de decaimento $t = 0$, isto é, no final da irradiação têm-se as relações:

$$A_a = \frac{z \phi \sigma N_0 m_a f}{M} \left(1 - e^{\frac{-0,693 t_{irr}}{T_{1/2}}} \right) \quad (4)$$

$$A_p = \frac{z \phi \sigma N_0 m_p f}{M} \left(1 - e^{\frac{-0,693 t_{irr}}{T_{1/2}}} \right) \quad (5)$$

Onde os índices a e p se referem à amostra e padrão, respectivamente. A refere-se à taxa de tempo de decaimento $t = 0$.

Dividindo-se a equação (4) pela equação (5) e para o tempo de decaimento $t = 0$, pode-se observar que todos os parâmetros que podem influenciar nas atividades do material em estudo e padrão se cancelam, tornando a análise independente destes fatores, como mostra a equação 6:

$$\frac{A_a}{A_p} = \frac{m_a}{m_p} \quad \rightarrow \quad m_a = \frac{A_a m_p}{A_p} \quad (6)$$

As amostras e os padrões dos elementos, na prática, são medidos em diferentes tempos de decaimento, têm-se, portanto de acordo com a lei de decaimento as seguintes relações:

$$A'_a = A_a e^{\frac{-0,693 t_a}{T_{1/2}}} \quad (7)$$

$$A'_p = A_p e^{\frac{-0,693 t_p}{T_{1/2}}} \quad (8)$$

onde,

- A_a taxa de contagem do radioisótopo na amostra para tempo de decaimento $t=0$;
- A'_a atividade do radioisótopo na amostra para tempo de decaimento t_a ;
- A_p taxa de contagem do radioisótopo no padrão para tempo de decaimento $t=0$;
- A'_p atividade do radioisótopo no padrão para tempo de decaimento t_p .

Substituindo as equações (7) e (8) na equação (6) pode-se calcular a massa do elemento na amostra pela seguinte relação:

$$m_a = \frac{A_a m_p}{A_p} \left(e^{\frac{0,693(t_a - t_p)}{T_{1/2}}} \right) \quad (9)$$

Em termos de concentração a equação (9) pode ser escrita como:

$$C_a = \frac{A_a M_p}{A_p} \quad (10)$$

A determinação qualitativa e quantitativa dos radioisótopos formados é feita por detectores de raios gama de alta resolução, constituídos por cristais de germânio-lítio ou germânio hiperpuro, acoplados a sistemas eletrônicos de multicanais.

Os impulsos gerados na interação da radiação incidente com o cristal do detector de Ge são amplificados, transformados e coletados na memória de analisadores multicanais, na forma de espectros de energia. O espectro é interpretado por programas de computação, que localizam os picos de raios gama, determinam sua energia e calculam suas áreas (atividade).

A relação entre a intensidade da radiação emitida e aquela realmente detectada dependerá de algumas características dos instrumentos disponíveis para a realização das medidas. Essas características se referem à eficiência do detector, arranjo geométrico para contagem, efeitos de espalhamento e auto-absorção da radiação.

Vantagens e desvantagens do método

A análise por ativação com nêutrons é considerada como um dos métodos analíticos mais adequados para a determinação de elementos traço. Dentre suas principais vantagens está a capacidade de determinar um grande número de elementos em quantidades da ordem de ppm ($\mu\text{g g}^{-1}$) e ppb ($\mu\text{g kg}^{-1}$). Este método também apresenta boa exatidão, precisão e sensibilidade, podendo utilizar uma quantidade pequena de amostra, em geral, cerca de 100 mg. É um método de análise não destrutivo, o que possibilita muitas vezes, no caso das irradiações curtas, reutilizar a amostra após um período de decaimento.

Entre as desvantagens desta técnica tem-se a impossibilidade de identificar a forma química dos elementos e a necessidade de um reator nuclear de pesquisa.

Ressonância Paramagnética Eletrônica (EPR)

A propriedade fundamental de um elétron é seu momento angular intrínseco M , denominado spin. Um elétron, classicamente, é considerado uma pequeníssima esfera carregada negativamente, em rotação em torno do seu próprio eixo (Mamani, 2007). Em eletrodinâmica, uma carga negativa em rotação produz uma corrente circulando no sentido oposto da rotação da esfera, chamado de dipolo magnético. A direção deste dipolo magnético é paralela ao eixo de rotação (Santos, 2002):

Figura 5. Spin eletrônico

A técnica de espectroscopia de Ressonância Paramagnética Eletrônica (EPR) é um processo físico envolvendo o spin eletrônico dentro de um campo magnético. O princípio da aplicação da técnica de EPR é baseado na análise do espectro de radiação (microondas) pelos momentos de dipolo magnético do spin do elétron, o qual é obtido medindo a atenuação da radiação em função do comprimento de onda. A absorção de energia ocorre quando o elétron transita entre os níveis energéticos de seus momentos de dipolos magnéticos, sendo que a degenerescência entre os níveis energéticos é produzida por um campo magnético externo agindo sobre a amostra (Santos, 2002).

A maioria das moléculas estáveis contem spin eletrônico emparelhado, este tipo de molécula não é afetada por um campo magnético externo devido seu dipolo magnético resultante ser nulo. No entanto, se o material a ser analisado possuir moléculas com spin eletrônico desemparelhados, ou seja, são espécies paramagnéticas, é possível interagi-los com um campo magnético aplicado externamente, uma vez que seu dipolo magnético não é nulo (Ikeya, 1993).

Aplicando-se um campo magnético externo H no material com elétrons desemparelhados, se obtém um vetor de magnetização definido, podendo ter o mesmo sentido ou o oposto do campo magnético externo, uma vez que, estes elétrons possuíam alinhamento aleatório. Do ponto de vista energético, essas duas situações são diferentes, o que possibilita a mudança de um estado para outro, pela absorção ou perda de energia (Sullasi, 2005). O elétron pode ir para o estado mais excitado pela absorção de um comprimento de onda, e depois ir para o estado menos excitado pela perda de energia devido às vibrações da rede cristalina. Essas transições também podem ocorrer pela interação entre os spins. A EPR é a medida da quantidade de energia necessária para inverter a direção do spin desemparelhado (Ikeya, 1993; Rocca, 2008).

Figura 6. (a) Comportamento do spin dos elétrons desemparelhados em um material natural; (b) spin sob a ação de um campo magnético externo; (c) incidência de microondas.

O “efeito Zeeman” é a energia necessária para a mudança de estado do spin sob um campo magnético externo e depende do campo magnético H e da energia do momento magnético, onde a componente do momento magnético na direção H é dado por (Rocca, 2008):

$$\mu_H = g\beta M \quad (11)$$

onde,

g fator de separação espectroscópica;

β magnéton de Bohr ($9,27 \times 10^{-24} \text{ JT}^{-1}$);

M número quântico magnético (spin $1/2$ e $-1/2$).

A energia do dipolo magnético com momento μ no campo H_0 é calculada por:

$$E = g\beta H_0 M \quad (12)$$

Os spins alinhados pela presença do campo magnético externo ficam nesse estado até sofrerem alguma perturbação. Nesse caso, a perturbação ocorre devido às ondas eletromagnéticas (microondas), no entanto, quando a diferença de energia ($\Delta E = g\beta H$) for igual a um quantum de energia absorvida ($h\nu$) é que ocorre a absorção de energia pelo elétron, logo a condição de ressonância é:

$$h\nu = g\beta H_0 \quad (13)$$

O fator g de separação espectroscópica de um sinal de EPR é um fator muito importante quando se analisa um espectro EPR. A partir do fator g é possível obter informação acerca da estrutura eletrônica do centro paramagnético de um íon, caracterizando os centros responsáveis pela absorção, pois a diferença entre os valores que podem ser encontrados é muito pequena, já que os elétrons desemparelhados em diferentes materiais apresentam comportamento característicos com o campo magnético (Mamani, 2007).

O fator g de um íon paramagnético livre, fator de Landé, não depende somente do spin, mas também do movimento orbital.

Para que o valor de g seja definido com maior facilidade, a curva de absorção é mostrada na sua forma diferencial, o que é feito pelo próprio programa matemático que o gerou.

Uma importante aplicação da EPR está relacionada a identificação da temperatura de queima de materiais cerâmicos. Nos materiais cerâmicos os sinais devido à absorção de microondas estão relacionados essencialmente à espécie paramagnética Fe^{3+} alto spin, $S=5/2$. Essas espécies são sensíveis ao processo de aquecimento, havendo portanto uma variação no espectro de EPR decorrente da queima do material. A temperatura de queima das cerâmicas pode, então, ser obtida bastando para isso efetuar sucessivo aquecimento do material a diferentes temperaturas monitoradas por EPR até que o valor de g mude. A temperatura ou faixa de temperatura em que isso acontece é a temperatura na qual o material cerâmico foi queimado. Desta forma, quando a temperatura de queima de uma determinada amostra for ultrapassada, a estrutura do material será afetada e o espectro de EPR resultante mostrará uma variação no valor de g (Bensimon *et al.*, 1998; Felicíssimo *et al.*, 2004). O sinal de EPR a ser analisado tem valor de $g \approx 2$, com grande largura de linha, atribuído a óxido ou hidróxidos de ferro presentes na argila.

A determinação da temperatura de queima de peças cerâmicas encontradas em sítios arqueológicos é de extremo interesse na elucidação do modo pelo qual, povos antigos, fabricavam seus utensílios.

Difratometria de raios – X (XRD)

Os raios-X são ondas eletromagnéticas cujo comprimento de onda se situa entre 0,01 e 100Å, e são gerados quando um ânodo, ou alvo, é bombardeado por elétrons oriundos de um cátodo e acelerados por altas tensões. Assim como as demais radiações, os raios-X podem ser polarizados, refratados, refletidos e, o que é mais interessante, podem ser difratados.

À medida que os elétrons do cátodo são emitidos em direção a um material, geralmente Ag, Mo, Cu, Ni, Co, Fe ou Cr, os elétrons do próprio material são removidos de onde estavam pela colisão com os elétrons que estão sendo bombardeados. Durante essa perturbação, elétrons que estavam fracamente associados ao núcleo de um átomo do material têm uma certa probabilidade de ocupar estados mais estáveis, o que significa dissipar parte da sua energia cinética e vibracional na forma de radiação (fótons) e outras energias quânticas (fônons, bósons, etc).

A XRD consiste na detecção da emissão de raios-X da superfície da amostra mediante a incidência de um feixe também de raios-X, chamado de feixe primário. O feixe primário é difratado pelo material, o que significa que foi desviado do seu caminho original sem que seu comprimento de onda fosse alterado, pela interação com os elétrons do material. O que acontece é que, entrando em ressonância com a componente do campo elétrico da radiação eletromagnética (Figura 7), que são os raios-X, o elétron se torna um gerador de ondas de mesma frequência e, conseqüentemente, mesmo comprimento de onda que do feixe primário. Assim, considera-se que o feixe é difratado pelo material (Sullasi, 2005).

De todos os equipamentos utilizados nas análises difratométricas, a Câmara de Debye-Scherrer é uma das mais utilizadas, permitindo a análise da amostra na sua forma cristalina ou em pó, para materiais cristalinos ou policristalinos. A análise de materiais cristalinos é usada na caracterização de sua estrutura cristalina, enquanto o método do pó permite a identificação do material e as fases presentes.

No caso do método do pó, a presença de cristalitos, pequenos cristais, com diferentes planos possibilita a existência de mais que um único ângulo de difração, como seria na análise de um monocristal, pois haverá cristalitos obedecendo à Lei de Bragg (equação 14) em outros ângulos em relação à superfície do porta-amostras. Portanto, mesmo que haja dois materiais que difratem nos mesmos ângulos, os picos de difração serão diferentes (Santos, 2007).

$$n \lambda = 2 d \sin \theta \quad (14)$$

onde,

n ordem de difração;

λ comprimento de onda de raio-X do feixe primário;

d distância interplanar da rede cristalina;

θ complemento do ângulo de incidência i em relação à normal.

Figura 7. Representação de duas ondas interferindo construtivamente, de acordo com a Lei de Bragg.

Devido à praticidade da aplicação da técnica de XRD, atualmente, a difratometria de raios-X tem sido uma das principais técnicas para análise mineralógica de cerâmicas arqueológicas. Em arqueometria tem sido utilizada, especialmente, em análises de argilominerais, minerais aditivos (inclusões) e os produtos de transformação presentes na pasta cerâmica, as quais fornecem informações da composição mineralógica dos objetos cerâmicos arqueológicos (Stanjet & Hausler, 2004). Estudos do processo produção dos objetos cerâmicos arqueológicos também foram realizados por meio da difratometria de raios-X (Santos, 2007).

MÉTODOS ESTATÍSTICOS

A classificação de cerâmicas arqueológicas utilizando análises multielementar consiste, geralmente, na análise da medida de vários elementos químicos determinados por meio de técnicas analíticas modernas, tais como, fluorescência de raios-X (XRF), espectroscopia atômica com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS), análise por ativação com nêutrons instrumental (INAA), entre outras. O estudo de materiais cerâmicos pode, facilmente, envolver mais de 100 fragmentos, desta forma, é necessário lidar com 2000-3000 valores de concentrações, tornando impossível lidar com esta quantidade de dados manualmente (Beier & Mommsen, 1994). Por esse motivo, são aplicados métodos estatísticos nas concentrações elementares para que possam ser correlacionadas de modo a verificar a existência de grupos significativos estatisticamente. Para esse fim, têm sido aplicadas várias técnicas estatísticas multivariadas, tais como agrupamento, análise discriminante, análise por componentes principais, análise por meio de redes neurais artificiais, etc (Scarlett *et al.*, 2007; Santos, 2007; Vinagre *et al.*, 2005; Zhu *et al.*, 2004).

Antes de dar início à aplicação das técnicas estatísticas é necessário estudar os outliers (valores discrepantes). Os outliers são observações constantes em uma base de dados que diferem, significativamente, da maioria das observações, ou seja, são observações caracterizadas pela sua discrepância relativa às demais observações. O distanciamento dos outliers em relação às observações é de fundamental importância para sua identificação.

Estes valores discrepantes podem ser gerados por diferentes mecanismos, tais como: erros de medição, variabilidade populacional do atributo medido, erros humanos, instrumentos defeituosos, entre outros processos. O estudo dos outliers é importante tendo em vista que uma base de dados com outliers pode conduzir a falsas estimativas e interpretações incorretas. Independente de suas causas, o estudo dos outliers é realizado basicamente em três fases: detecção, testes para confirmação e destino final dos mesmos (Beckman & Cook, 1983).

Na primeira etapa devem-se identificar os valores potencialmente aberrantes. Nesta fase de identificação são utilizados, geralmente, métodos subjetivos para detecção dos outliers. Frequentemente, é realizada uma análise gráfica ou, no caso de pequenas amostras, é feita uma observação direta dos dados para identificação do valor discrepante.

Posterior à identificação dos possíveis valores aberrantes, são executados testes formais retirando-se a subjetividade da etapa anterior. Os testes formais são escolhidos de forma compatível com a situação em estudo, isto é, depende do tipo de outlier, de sua quantidade e do conhecimento da distribuição subjacente à população de origem das observações.

Na última etapa dos estudos de outliers é decidido o destino final dos valores que foram confirmados como discordantes. De uma forma geral, o procedimento tem sido de descartar ou acomodar os valores aberrantes. A primeira opção não deve ser usada, a menos que os outliers sejam um resultado de erros cuja correção seja inviável, pois ao eliminá-los há possibilidade do descarte de informações relevantes em relação às características da população à qual pertence a amostra. Por outro lado, os métodos de acomodação requerem um número muito grande de informações sobre o processo gerador dos outliers. Assim, independentemente ou não da existência dos outliers, sua identificação permite a construção de proteção contra a influência dos mesmos na análise. Para reduzir a influência dos valores discrepantes, geralmente, adotam-se modelos ou métodos que atribuem pesos reduzidos aos valores discordantes.

A identificação de observações discordantes em amostras univariadas é relativamente simples. Geralmente, por simples inspeção gráfica ou por meio de alguns testes específicos (teste de Grubbs, teste de Dickson, etc.) é possível confirmar a presença do outlier. Por outro lado, a identificação de outliers em amostras multivariadas é de extrema dificuldade, visto que a inspeção de cada variável isolada não é suficiente para identificar uma amostra aberrante (Santos, 2007).

Na literatura há poucos trabalhos sobre identificação de valores discrepantes em amostras que envolvem mais de uma variável. A maioria dos métodos propostos na atualidade é subjetiva e resume-se a métodos gráficos, tais como dendograma obtidos por análise de agrupamento. Entretanto, alguns autores propõem que a distância *Mahalanobis* (D_i) é mais eficiente como método de detecção de amostras discrepantes em dados multivariados (Grubbs, 1950; Oliveira & Munita, 2003; Santos, 2007) Considerando uma base de dados com n amostras e p variáveis medidas, a distância *Mahalanobis* é dada por:

$$D_i = \sqrt{(X_i - \bar{X})^T S^{-1} (X_i - \bar{X})} \quad (15)$$

com,

$$S = \sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X}) (X_i - \bar{X})^T / n - 1 \quad (16)$$

onde,

X_i amostra;

$\bar{X}$ média das amostras;

T matriz transposta;

S covariância amostral.

A identificação de valores discrepantes por meio de D_i é feita calculando-se o D_i para cada grupo de amostras e efetuando-se o teste de hipóteses por meio da comparação deste valor com o valor crítico. Na literatura, tem sido sugerido que a determinação dos valores críticos da distância *Mahalanobis* deve ser efetuada por meio da distribuição F , especialmente, para amostras de tamanho pequeno (Penny, 1987). *Wilks* (1963) sugeriu que o valor crítico para a distância *Mahalanobis* fosse calculado por meio da expressão:

$$\frac{p(n-1)^2 F_{p; n-p-1; \alpha/n}}{n(n-p-1 + p F_{p; n-p-1; \alpha/n})} \quad (17)$$

onde,

p número de variáveis;

n número de amostras;

F distribuição de probabilidade F ;

α nível de significância (0,05).

Por outro lado, Oliveira e Munita (2003), estudaram a influência do valor crítico na detecção de valores discrepantes em arqueometria. Os autores compararam 3 critérios

(tests F, teste do χ^2 e lambda Wilks) e encontraram que o critério de Wilks é o mais conveniente para este tipo de estudos. No caso em que D_i seja maior que esse valor crítico a ocorrência é considerada outliers (Wilks, 1963).

Neste trabalho a detecção de observações discordantes foi efetuada por meio da distância *Mahalanobis* e o valor crítico obtido por meio do critério de Wilks.

Análise de conglomerados (cluster analysis)

A análise de agrupamentos (*cluster analysis*) é o nome dado a um grupo de técnicas multivariadas cuja finalidade primária é agregar objetos com base nas características que eles possuem. A análise de conglomerados classifica objetos de modo que cada objeto é muito semelhante aos outros no agrupamento em relação a algum critério de seleção pré-determinado. Os agrupamentos resultantes devem, então, exibir elevada homogeneidade interna (dentro dos agrupamentos) e elevada heterogeneidade externa (entre agrupamentos). Assim, se a classificação for bem sucedida, os objetos dentro dos agrupamentos estarão próximos quando representados graficamente e diferentes agrupamentos estarão distantes (Hair *et al*, 2005; Jolliffe *et al.*, 1995).

Inicialmente, as amostras são tratadas individualmente e em seguida calculada a distância entre elas para formação de diferentes grupos; amostra-amostra, amostra-grupo e finalmente grupo-grupo, sucessivamente, até formação de um grande grupo envolvendo todas as amostras. Pode-se dizer que a análise de agrupamentos envolve pelo menos três passos. O primeiro é a medida de alguma forma de similaridade ou associação entre as amostras para determinar quantos grupos realmente existem no conjunto de dados. A medida de distância mais utilizada é a *distância Euclidiana* que é dada por:

$$d(X_A, X_B) = \sqrt{(X_{A1} - X_{B1})^2 + (X_{A2} - X_{B2})^2 + \dots + (X_{Ap} - X_{Bp})^2} = \sqrt{(\tilde{X}_X - \tilde{X}_B)^T (\tilde{X}_A - \tilde{X}_B)} \quad (18)$$

onde, $\tilde{X}_A$ e $\tilde{X}_B$ representam os vetores das observações.

O segundo passo é o próprio processo de agrupamento, nas quais as amostras são particionadas em grupos (agrupamentos), neste caso, essa classificação pode ser de partição ou hierárquica. Os métodos de partição resumem algoritmos que permitem a identificação de boas partições segundo critérios de qualidades específicos. Quanto ao método hierárquico, os agrupamentos são formados a partir de uma matriz de parença.

Em um primeiro momento, a matriz é utilizada para identificar o par de objetos que mais se parecem. A partir desse momento esse par é agrupado e será considerado como sendo um único objeto. Isso requer que se defina uma nova matriz de parença; em seguida identifica-se o par mais semelhante, que formará um novo grupo, e assim sucessivamente até que todos os objetos estejam reunidos em um mesmo grupo. Posteriormente, uma análise do histórico do agrupamento, pode definir o número de grupos existentes nos dados. Existem diferentes critérios que podem ser utilizados para o agrupamento dos objetos, são eles, o método do vizinho mais próximo, o do vizinho mais distante, do centróide e o método de *Ward*.

O método de *Ward* em conjunto com a distância euclidiana quadrática é o mais comumente utilizado nas análises composicionais, devido ao fato deste método buscar unir objetos que tornem os agrupamentos os mais homogêneos possível. A medida de homogeneidade utilizada baseia-se na partição da soma de quadrados total de uma análise de variância. Considerando apenas uma variável (x_I) de um vetor de amostras admitindo a formação de k grupos. A partição da soma de quadrados total será dada por:

$$SQT(1) = SQE(1) + SQD(1)$$

$$\sum_{j=1}^k \sum_{i \in G_j} (x_{iI} - \bar{x}_I)^2 = \sum_{j=1}^k n_j (\bar{x}_{jI} - \bar{x}_I)^2 + \sum_{j=1}^k \sum_{i \in G_j} (x_{iI} - \bar{x}_{jI})^2 \quad (19)$$

onde,

$SQT(1)$ é a soma de quadrados total da variável 1;

$SQE(1)$ é a soma de quadrados entre grupos de variável 1;

$SQD(1)$ é a soma de quadrados dentro de grupo da variável 1;

G_j conjunto que indica os elementos do grupo j ;

n_j número de amostras do grupo j ;

$\bar{x}_I$ média da variável x_I ;

$\bar{x}_{jI}$ média da variável 1 no grupo j .

Deste modo, $SQD(1)$ mede o grau de homogeneidade interna dos grupos em relação a x_I , enquanto que $SQE(1)$ mede o grau de heterogeneidade entre os grupos. O que indica que um agrupamento para x_I seria aquele que minimizasse $SQD(1)$ e,

consequentemente, maximizasse $SQE(1)$. Para considerar todas as variáveis simultaneamente define-se a soma de quadrados por:

$$SQDP = \sum_{i=1}^P SQD(i) \quad (20)$$

O resultado da análise de conglomerados, freqüentemente, é apresentado na forma de um dendograma, que são representações gráficas bidimensionais de fácil visualização, apresentando os elementos e os respectivos pontos de fusão ou divisão dos grupos formados em cada estágio. Sua visualização permite a identificação dos grupos similares (Barroso & Artes, 2003; Santos, 2007).

Por fim, o último passo na análise de agrupamento é estabelecer o perfil das variáveis para determinar sua característica. Muitas vezes, isso é possível pela aplicação da análise discriminante aos grupos identificados pela técnica de agrupamentos (Kaufman & Rousseeuw, 1990).

Análise discriminante

A análise discriminante é uma técnica estatística multivariada aplicável em situações nas quais o conjunto de dados pode ser dividido em grupos baseados em uma variável dependente não-métrica que caracteriza diversas classes conhecidas, ou seja, o propósito básico da análise discriminante é estimar a relação entre uma variável dependente não-métrica (categórica) e um conjunto de variáveis independentes métricas.

Os objetivos primários da análise discriminante são entender diferenças de grupos e prever a probabilidade de que uma amostra pertencerá a um grupo em particular com base em diversas variáveis independentes métricas, para isso é necessário determinar uma variável estatística, a combinação linear das variáveis independentes que discriminarão melhor os grupos. A discriminação é conseguida estabelecendo-se os pesos da variável para maximizar a variância entre grupos relativa à variação dentro dos grupos (Hair *et al*, 2005).

Diferentemente da análise de agrupamento, a análise discriminante é uma técnica supervisionada, onde existe a necessidade do conhecimento *a priori* das populações às quais pertencem os objetos. Para aplicação da análise discriminante os p grupos devem ser

bem definidos. Estas características diferem da análise de agrupamento, visto que nesta técnica não se conhecem *a priori* quais os grupos envolvidas (Barroso & Artes, 2003).

Nos estudos Arqueométricos a análise discriminante tem sido aplicada para estudos de proveniência das fontes de matérias-primas e agrupamentos de vestígios cerâmicos conforme suas similaridades (Landim, 2000; Munita *et al*, 2003). A grande vantagem desta técnica em relação às técnicas de conglomerados é que fornece grupos individuais mais homogêneos facilitando as observações dos grupos.

Análise de componentes principais

A análise de componentes principais (PCA) é uma das mais antigas técnicas de análise estatística multivariada, que tem como idéia central à redução da dimensão de um conjunto de dados, o qual possui um grande número de variáveis correlacionadas. É uma abordagem estatística que pode ser usada para analisar inter-relações entre um grande número de variáveis em termos de dimensões comuns. Essa redução da dimensão é realizada pela transformação das variáveis originais em um novo conjunto de variáveis, que são os componentes principais (PC), os quais não estão correlacionados e são ordenados de modo que um número reduzido de componentes retenha a maior parte das informações presentes na matriz original com perda mínima de informação (Hair *et al*, 2005).

Geometricamente, novos eixos de coordenadas, que são os componentes principais (PC), são obtidos pela rotação rígida dos eixos originais em torno da origem do sistema de coordenadas, feita de modo que a distribuição dos pontos em relação aos novos eixos permaneça a mesma e apenas um número reduzido de novos eixos (PCs) contenha a maior parte da variabilidade total dos dados originais (Landim, 2000; Furtado, 1996).

Cada componente principal é uma combinação linear das variáveis originais com coeficientes que correspondem aos autovetores da matriz de correlação ou variância. Os autovetores indicam a contribuição relativa de cada uma das variáveis originais naquele componente principal. Por outro lado, os autovetores da matriz de correlação ou covariância indicam a fração da variação total dos dados explicados por cada componente.

Os coeficientes do primeiro PC são tais que a combinação linear das variáveis produzem uma maior variação dos dados, indicando que a maior parte da variação presente nos dados está sendo explicada por este componente. O segundo PC é produzido ortogonalmente ao primeiro PC com uma variação menor que o primeiro (Hair *et al*, 2005).

A análise de componentes principais é freqüentemente associada a outros métodos de análise estatística, como a análise de agrupamento e análise de discriminantes com o objetivo de obter a classificação e a ordenação, ou vice-versa (Furtado, 1996).

Efeito do tempero nas cerâmicas – Fator de diluição

O estudo de elementos químicos que estão ao nível de traço na matéria-prima usada na preparação dos fragmentos cerâmicos pode apresentar uma composição química única, podendo assim servir como indicadores da fonte de matéria-prima usada nas peças (Bishop *et al*, 1982).

Durante a produção cerâmica, com a adição de temperos (aditivos) 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, entre outros. O mesmo acontece caso haja erros de análise, alteração da concentração por lixiviação, erro na pesagem, etc. Esse efeito de diluição pode levar algumas amostras a serem consideradas como pertencente a um determinado grupo, sendo que a mesma pode pertencer a outro grupo, visto que está diluída em relação ao centro do grupo.

Uma diluição ou uma alteração (natural ou artificial), matematicamente, é uma transformação no vetor dos dados originais $\vec{x}_0$, o qual é simplesmente dado pela multiplicação de cada componente do vetor pela mesma constante ϕ , transformando os dados originais nos valores medidos $\vec{x}$ de acordo com

$$\vec{x}_0 \rightarrow \vec{x} = D_{dil}(\phi)\vec{x}_0 \quad (21)$$

onde a “matriz das distorções de diluição” D_{dil} é dado por $D_{dil}(\phi) = \phi I$, com I sendo uma matriz identidade $m \times m$. Quando comparados dois pontos $\vec{x}$ e $\vec{y}$, no hiperespaço, eles podem estar diluídos em relação a diferentes fatores. Estudos de proveniência por meio de análise multielementar, contudo, são baseados na suposição que os valores medidos resultarão em um mesmo padrão químico para uma mesma rede de produção, e não estão distorcidos, ou são igualmente distorcidos para todas as amostras. Assim, os valores medidos devem ser transformados em seus valores originais. Isto é feito pela aplicação da inversa da matriz de diluição $D_{dil}^{-1}(\phi_x)$ e $D_{dil}^{-1}(\phi_y)$ para $\vec{x}$ e $\vec{y}$, respectivamente. O termo

“valor original” é usado, exclusivamente, por razões matemáticas, uma vez que as diluições podem ser naturais e, portanto, pode não existir o valor original no sentido lato da palavra (Santos, 2007).

Em geral, para avaliar se uma amostra, em particular, pertence a um determinado grupo é indicado o uso da distância *Mahalanobis* (Grubbs, 1950). Este método testa a hipótese de uma amostra pertencer a um grupo, a qual pode ser aceita ou rejeitada em um nível de confiança. Uma modificação da distância de Mahalanobis (equação 15), a qual inclui as incertezas experimentais foi proposta por Beier & Mommsen (1994). Esta distância apresenta uma distribuição χ^2 , e da mesma forma que a distância de Mahalanobis clássica, pode ser utilizada para decidir se uma amostras pertence a um dado grupo.

$$d_M^2(\bar{x}, \bar{y}) = \frac{1}{m} (\bar{x} - \bar{y})(S_x + S_y)^{-1}(\bar{x} - \bar{y}) \quad (22)$$

onde,

$d_M^2(\bar{x}, \bar{y})$ distância modificada Mahalanobis;

S_x matriz das incertezas experimentais;

S_y matriz de covariância.

Incluindo as correções dos efeitos de diluição na equação anterior, como proposto por Beier & Mommsen (1994), as concentrações medidas serão alteradas para seus valores originais, e $d_M^2(\bar{x}, \bar{y})$ será dado por:

$$\begin{aligned} d_M^2(\bar{x}, \bar{y}) &= \frac{1}{m} (\bar{x}_0 - \bar{y}_0)(S_{x_0} + S_{y_0})^{-1}(\bar{x}_0 - \bar{y}_0) \\ d_M^2(\bar{x}, \bar{y}) &= \frac{1}{m} (D_{dil}^{-1}(\phi_x)\bar{x} - D_{dil}^{-1}(\phi_y)\bar{y})(D_{dil}^{-1}(\phi_x)S_{x_0}D_{dil}^{-1}(\phi_x) + D_{dil}^{-1}(\phi_y)S_yD_{dil}^{-1}(\phi_y))^{-1}(D_{dil}^{-1}(\phi_x)\bar{x} - D_{dil}^{-1}(\phi_y)\bar{y}) \\ d_M^2(\bar{x}, \bar{y}) &= \frac{1}{m} (f\bar{x} - \bar{y})(f^2S_x + S_y)^{-1}(f\bar{x} - \bar{y}) \end{aligned} \quad (23)$$

De modo que $f = \phi_y / \phi_x$ foi introduzida para simplificar o formalismo matricial. Multiplicando-se $\bar{x}$ por f , uma correção em virtude da diluição é efetuada.

Sob a suposição que as correções, em virtude das diluições, devem aproximar o máximo possível $\bar{x}$ e $\bar{y}$, onde $\bar{x}$ representa uma dada amostra no hiperespaço e $\bar{y}$ o centróide do grupo, f é a solução da equação

$$\frac{\partial}{\partial f} \left[(f\bar{x} - \bar{y})(f^2 S_x + S_y)^{-1} (f\bar{x} - \bar{y}) \right] = 0 \quad (24)$$

Assim, por meio destes últimos argumentos o conceito de diluição é adicionado de forma natural na distância de Mahalanobis modificada, por substituição direta da solução f_0 na equação (23) (Santos, 2007).

Estudo de seleção de variáveis: Análise *Procrustes*

Desde os anos 60, pesquisadores têm se preocupado com a quantidade de variáveis, não somente pela natureza multivariada da base de dados, mas, principalmente, quando não se sabe quais são as variáveis que são mais importante que as outras. Os pesquisadores tendem, normalmente, a determinar a maior quantidade de variáveis em uma amostra com o propósito de obter uma melhor informação do problema a ser estudado. O fato de determinar um grande número de variáveis leva a um encarecimento do trabalho, maior tempo para obtenção do resultado e dificuldade de interpretação. É necessário realizar uma seleção de variáveis de forma objetiva, capturando importantes informações sem perder a estrutura dos dados (Baxter & Jackson, 2001; McCabe, 1984). Existem vários métodos estatísticos que utilizam meios para classificar um subconjunto de variáveis.

Para decidir quais variáveis são importantes, especialmente, quando a variabilidade entre as variáveis é pequena foi desenvolvido o método da análise *Procrustes*, responsável pela seleção de variáveis sem assumir um carácter subjetivo (Krzanowski, 1996).

A idéia básica da análise *Procrustes* pode ser visualizada de acordo com o seguinte diagrama:

Figura 8. Diagrama de seleção de variáveis por meio do método de análise Procrustes.

A análise *Procrustes* considera uma matriz X com dimensão $(n \times p)$, sendo n o número de amostras e p o número de elementos. O procedimento considera que a dimensão dos dados usados em uma comparação é k e essa dimensão assegura que a variabilidade dos dados é explicada na escolha de k . A seguir, considera-se a matriz Y , com dimensão $(n \times k)$ dos scores das componentes principais que produz a melhor aproximação da configuração dos dados originais X . Suponhamos que q das p variáveis originais, onde $q < p$ e $q \geq k$, sejam suficientes para representar a mesma estrutura da matriz Y , então a matriz $\tilde{Z}$ com dimensão $(n \times k)$ dos scores dos componentes principais (PCA) é a que produz a melhor aproximação dos subconjuntos de dados. Portanto, se a verdadeira dimensão dos dados é k , então a matriz Y pode ser vista como a verdadeira configuração, e a matriz $\tilde{Z}$ como a correspondente configuração aproximada baseada somente nas q variáveis.

Para medir a diferença entre as matrizes Y e $\tilde{Z}$ usou-se a análise *Procrustes* avaliando o ajuste entre as duas matrizes pela soma do quadrado residual (M^2), por meio da equação (25), que mede a perda de informação sobre a estrutura dos dados quando somente q variáveis selecionadas são usadas em vez das p variáveis originais.

Então a matriz Y com dimensão $(n \times k)$ e $\tilde{Z}$ com dimensão $(n \times k)$ dos scores das componentes principais podem ser escritas como:

$$M^2 = \text{traço}\{YY' + \tilde{Z}\tilde{Z}' - 2\tilde{Z}Q'Y'\} \quad (25)$$

que pode ser reescrita como

$$M^2 = \text{traço}[YY'] + \text{traço}[\tilde{Z}\tilde{Z}'] - 2\text{traço}[\Lambda] \quad (26)$$

onde $\Lambda = \text{diag}(\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_k)$

$$Q = VU' \quad (27)$$

onde Q é matriz ortogonal com dimensão $k \times k$;

U , Λ e V são obtidos da decomposição por valor singular da matriz de dimensão $k \times k$, isto é

$${}_k \tilde{Z}' Y_k = U \Lambda V' \quad (28)$$

Uma regra de parada para determinar um valor apropriado para i , dado k , foi discutido por Krzanowski (1996), que mostrou que o número de variáveis k que devem ser retidas neste processo está relacionado com a equação

$$(1 + e^2) \sigma^2 \chi_{(\alpha)}^2 \quad (29)$$

com $[nk - 1/2 k (k+1)]$ graus de liberdade e $e = \sqrt{(p - i - k)/(p - k)}$, onde i é o número de variáveis eliminadas. De acordo com Krzanowski, se a variável removida é importante para explicar a estrutura de dados, a soma dos resíduos será maior que o valor crítico (cv). Assim, Krzanowski estabelece uma regra de parada para análise *Procrustes*: o processo de remoção de variáveis continua até que $M^2 > cv$. Na expressão o valor crítico σ^2 é desconhecido, entretanto seu valor pode ser substituído por seu estimador.

Para o descarte de variáveis pode ser utilizado o seguinte procedimento:

a) Inicialmente faz $q = p$, e para k fixado calcular a matriz dos scores de componentes principais Y .

b) Utilizar algoritmos de atualização para obter e armazenar a matriz de scores dos componentes principais excluindo sucessivamente cada variável.

c) Calcular M^2 para cada matriz dos scores e identificar a variável X_u que fornece o menor M^2 . Seja $\tilde{Z}_{(u)}$ a correspondente matriz do score.

d) Eliminar a variável X_u . Fazer $Z = \tilde{Z}_{(u)}$ e retornar a etapa b) com $p - 1$ variáveis. Continuar este ciclo até restar somente q variáveis.

A análise *Procrustes* constitui uma ferramenta objetiva para eliminação de variáveis sem alterar a estrutura de dados. A redução de dimensionalidade de dados nas análises composicionais da cerâmica é desejável, visto que, a mesma facilita a interpretação dos resultados. Outra vantagem constituída pela redução de dimensionalidade está relacionada com a questão das variáveis que devem ser determinadas para amostras a serem analisadas posteriormente. Este procedimento visa a economia de materiais e redução do tempo de análise.

PARTE EXPERIMENTAL

Preparação das Amostras para INAA

Os fragmentos cerâmicos foram, inicialmente, lavados com água Milli Q, removendo-se a superfície externa com uma escova de cerdas finas. Posteriormente, foram colocados em estufa a 104°C por 24 horas. A seguir, a superfície 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. Os furos foram realizados de modo a buscar a maior homogeneidade possível, uma vez que, não é possível triturar a amostra, devido ao fato da necessidade em se preservar o fragmento por ser uma peça de valor arqueológico. Esse pó obtido foi, então, recolhido, secado em estufa a 104°C por 24 horas e armazenado em dessecador (Munita *et al.*, 2003).

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 envoltos em folhas de papel alumínio. Uma série de oito amostras, juntamente com, aproximadamente, 100 mg dos materiais de referência *Constituent Elements in Coal Fly Ash – Standard Reference Material (SRM 1633b – NIST)* utilizado como padrão e o *Trace Elements in Soil (Soil 7 – IAEA)* utilizado como amostra para controle de qualidade. 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 $10^{12} \text{ n cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$.

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.

Foram realizadas duas séries de medidas, sendo a primeira delas, após sete dias de decaimento, K, La, Lu, Na, Nd, Sb, Sm, U e Yb e, após 25-30 dias de decaimento, Ce, Co,

Cr, Cs, Eu, Fe, Hf, Rb, Sc, Ta, Tb, Th e Zn. O tempo de contagem das medidas foi de 1 hora para cada amostra e material de referência (Munita *et al.*, 2005b).

A precisão, exatidão e a sensibilidade do método de análise foram estudadas por meio das determinações de 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 *Trace Elements in Soil (Soil 7- IAEA)*.

Preparação das Amostras para EPR

Para a determinação da temperatura de queima foram separadas alíquotas de, aproximadamente, 70 mg do pó obtido dos fragmentos cerâmicos (preparação INAA). Cada alíquota foi aquecida por 20 min a uma determinada temperatura (400°C a 850°C). Após o tratamento térmico, as amostras foram colocadas em tubos de vidro de, aproximadamente, 4,3 mm de diâmetro e analisadas no espectrômetro de EPR da Varian operando na frequência de 9,4 GHz (banda X) com frequência de modulação de 100 kHz a uma amplitude de 0,4 mT. Uma varredura de 4000 G foi realizada em 2 min e a constante de tempo foi de 100 ms (Bensimon *et al.*, 1998).

Estas análises foram realizadas em colaboração com o Prof Dr Oswaldo Baffa Filho responsável pelo Laboratório de Ressonância Magnética do Departamento de Física da Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto - USP.

Preparação das Amostras para XRD

Para a análise de XRD foram separadas alíquotas de, aproximadamente, 3 g do pó obtido dos fragmentos cerâmicos (preparação INAA). Cada alíquota foi colocada entre duas placas de polietileno de 2x2 cm fazendo-se um esfregaço, de modo que, se obtivesse uma distribuição uniforme da amostra. Para as medidas foi utilizado um difratômetro de raios-X, modelo Siemens/Brucker D500, com tubo de geração Cu $k\alpha$ (alvo de cobre e feixe passante é o $k\alpha$ do espectro gerado), filtro de níquel, comprimento de onda do feixe monocromático $\lambda = 1,5418\text{\AA}$ (Cu $k\alpha$), tensão de operação 40 kV e corrente de operação 40 μA ;

Os difratogramas foram analisados por meio de programas computacionais, mediante um histórico dos materiais já estudados e catalogados pela JCPDS (Joint Committee Powder Diffraction Standards, ou Comitê de Padrões de Difração de Pó).

Estas análises foram realizadas em colaboração com a Prof. Dr. Fábio Ramos Dias de Andrade responsável pelo Laboratório de Difração de Raio-X do Instituto de Geociências - USP.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Análise por ativação com nêutrons instrumental

A classificação do material arqueológico por meio da determinação de suas concentrações elementares é um dos meios mais utilizados no estudo da procedência da matéria-prima da cerâmica. Sabendo-se que, do ponto de vista estatístico, é improvável que a concentração de vários elementos traço presentes na argila de uma determinada localidade coincida, quantitativamente, com a de argila de outras localidades, torna-se, então, imprescindível o uso de uma técnica analítica eficaz para essa caracterização. Neste tipo de estudo, os parâmetros analíticos são de extrema importância, uma vez que, são as pequenas diferenças nas concentrações dos elementos nas amostras que permitem diferenciar as cerâmicas.

Com o propósito de minimizar possíveis erros analíticos do procedimento adotado, inicialmente, realizou-se o controle de qualidade por meio da determinação das concentrações de Ce, Co, Cr, Cs, Eu, Fe, Hf, K, La, Lu, Na, Nd, Rb, Sc, Sm, Ta, Tb, Th, U, Yb e Zn em 18 amostras do material de referência *Trace Elements in Soil (Soil 7- IAEA)* comparando os valores encontrados com valores certificados, utilizando como padrão o material de referência *Constituent Elements in Coal Fly Ash – Standard Reference Material (SRM 1633b – NIST)*.

A Tabela 2 mostra a média e o desvio padrão dos valores encontrados, e os respectivos valores certificados do IAEA – Soil 7. 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 cerâmicas arqueológicas (Munita *et al.*, 2000).

Co e o Ta embora tenham apresentado uma precisão menor que 10% foram eliminados, porque existem evidências de contaminação pela broca de tungstênio durante a preparação das amostras (Attas *et al.*, 1984). O ^{65}Zn com pico de energia 1115,55 keV foi eliminado, porque sofre interferência no espectro de raios gama do pico 1120,5 keV do ^{46}Sc , resultando na redução de sua precisão (Perlman, 1971). Os coeficientes de variação

para os elementos Nd e Rb são maiores que 10%, portanto, não são elementos confiáveis para serem inseridos na base de dados por apresentarem uma grande dispersão o que prejudicará a interpretação dos dados. Embora o Sm tenha apresentado boa precisão, estudos anteriores, e confirmados neste trabalho, mostraram que não é um elemento confiável para ser inserido na base de dados por apresentar uma grande dispersão nas concentrações das cerâmicas.

Tabela 2. Resultados do material de referência Soil 7 - IAEA, valores em ppm, a não ser quando indicado.

Elemento	Valor encontrado*	Valor certificado	Coef. de variação(%)	Erro relativo(%)
Ce	59,4 ± 1,3	61,0 ± 6,5	2,2	2,6
Co	9,0 ± 0,3	8,90 ± 0,85	3,2	0,8
Cr	69,7 ± 3,3	60,0 ± 12,5	4,7	13,9
Cs	5,6 ± 0,2	5,40 ± 0,75	4,3	3,2
Eu	1,1 ± 0,1	1,0 ± 0,2	7,6	4,8
Fe %	2,6 ± 0,1	(2,57 ± 0,51)	1,9	1,5
Hf	5,1 ± 0,3	5,10 ± 0,35	6,1	1,0
K %	1,3 ± 0,1	(1,21 ± 0,07)	7,9	4,7
La	30,8 ± 0,5	28 ± 1	1,5	9,1
Lu	0,4 ± 0,1	(0,3 ± 0,2)	5,4	18,9
Na %	0,24 ± 0,01	(0,24 ± 0,01)	4,2	-
Nd	23,7 ± 5,2	30 ± 6	21,8	21,1
Rb	48,8 ± 10,8	51 ± 5	22,1	4,4
Sc	8,6 ± 0,2	8,3 ± 1,1	1,7	3,9
Sm	5,6 ± 0,1	5,1 ± 0,4	2,3	8,6
Ta	0,7 ± 0,1	0,8 ± 0,2	9,7	10,0
Tb	0,6 ± 0,1	0,6 ± 0,2	9,7	3,2
Th	8,2 ± 0,4	8,2 ± 1,1	4,6	0,5
U	2,5 ± 0,2	2,6 ± 0,6	8,7	3,1
Yb	2,3 ± 0,1	2,4 ± 0,4	3,5	4,2
Zn	99,5 ± 7,5	104 ± 6	7,5	4,3

* média e desvio padrão de n= 18

Portanto, os elementos selecionados foram Ce, Cr, Cs, Eu, Fe, Hf, K, La, Lu, Na, Sc, Th, Tb, U e Yb.

Inicialmente, foram analisadas 156 cerâmicas arqueológicas Marajoara cedidas pelo Museu de Arqueologia e Etnologia da Universidade de São Paulo – MAE-USP. A maior parte desse material provém das pesquisas realizadas na Ilha do Marajó por H. Schultz, P.P. Hilbert e Felisberto Camargo, na década de 1950, nos sítios Furinho, Cuieiras, Pacoval dos Mello, Pacoval e Fazenda São Marcos. Estas peças, originalmente, estavam no Museu Paulista, mas na fusão com o MAE em 1989, o acervo de cerâmica Marajoara, integrado à chamada Coleção Amazônia, foi para o MAE (Schaan, 2009).

A Tabela 3 apresenta os valores das concentrações dos elementos determinados nas 156 amostras. Para facilitar a leitura, as amostras cedidas pelo MAE-USP, serão chamadas de amostras MAE, ao longo do trabalho.

Neste trabalho, os dados das concentrações elementares foram normalizados por meio da transformação $\log_{10}$ para compensar a diferença de magnitude entre elementos que se encontram em porcentagem e ao nível de traço. A transformação das concentrações em $\log_{10}$, antes de aplicar métodos estatísticos multivariados, é um procedimento usual em estudos de cerâmicas arqueológicas (Glascok *et al.*, 2003). Uma das razões para fazer a transformação é que no solo a distribuição normal dos elementos é logarítmica (Ahrens, 1954). Outra razão é a tendência a estabilizar a variância das variáveis, permitindo ter, aproximadamente, igual peso em uma análise estatística multivariada.

Devido ao avanço tecnológico, atualmente, é possível obter grande quantidade de informação. A aplicação de análises multivariadas fornece uma base teórica, consistente, para analisar sistemas que envolvem um grande número de variáveis, como é o caso deste estudo.

O estudo dos valores discrepantes, outliers, foi realizado por meio da distância *Mahalanobis* (D_i), (equação 15), utilizando-se como valor crítico o critério lambda *Wilks*, (equação 17). Para o conjunto das 156 amostras MAE o valor crítico foi de 37,6 e as que apresentaram valores de distância *Mahalanobis* maior que o valor crítico foram eliminadas (coluna D_i da Tabela 3). Após a eliminação das amostras discrepantes foi calculado, novamente, a distância *Mahalanobis* para o novo conjunto de dados. Este processo se repetiu até que todas as amostras apresentassem valores da distância *Mahalanobis* inferiores ao valor crítico. Ao todo foram encontradas 8 amostras discrepantes.

Após a eliminação das amostras discrepantes, restaram 148 amostras do MAE, as quais foram submetidas a diferentes estudos estatísticos.

Tabela 3. Resultados das concentrações e distâncias Mahalanobis para 156 amostras Marajoara do MAE-USP (valores em ppm, a não ser quando indicado). Os outliers estão indicados em negrito.

Amostra	Ce	Cr	Cs	Eu	Fe(%)	Hf	K(%)	La	Lu	Na(%)	Sc	Tb	Th	U	Yb	D_1	D_2	D_3
1	145,5	87,3	9,7	2,3	5,7	6,1	2,4	62,6	0,70	0,5	18,9	2,1	18,0	3,9	3,8	17,5	25,8	25,8
2	94,1	93,2	7,9	1,6	4,3	6,4	1,4	48,9	0,60	0,5	18,6	0,9	17,6	3,6	3,5	12,1	13,5	13,5
3	105,6	101,2	9,0	2,0	5,5	5,9	1,8	55,2	0,60	0,4	20,6	0,9	19,8	3,9	4,1	7,8	9,3	9,4
4	115,1	86,1	9,2	2,1	5,0	5,8	2,7	59,5	0,70	0,5	18,9	1,9	18,7	4,7	3,9	12,6	12,8	13,0
5	86,9	84,5	8,0	1,5	5,8	6,4	2,5	47,1	0,60	0,6	18,0	1,8	18,1	4,5	3,5	20,0	20,0	20,2
6	99,9	84,5	8,8	1,9	5,0	5,0	2,1	50,0	0,50	0,5	17,9	1,3	16,7	3,7	3,5	8,6	9,9	9,8
7	83,8	88,4	7,0	1,4	5,1	6,5	2,3	48,0	0,50	0,6	17,0	0,7	17,3	3,4	3,3	12,6	13,7	13,6
8	97,5	82,0	8,3	1,8	4,8	4,8	2,0	50,0	0,50	0,5	17,7	0,6	16,4	2,9	3,3	13,8	14,1	14,1
9	92,3	85,7	8,9	1,8	6,2	6,2	2,2	49,9	0,50	0,6	17,6	0,9	17,9	3,3	2,5	76,9	-	-
10	86,6	85,3	7,8	1,8	5,0	5,6	1,6	47,5	0,50	0,4	18,3	1,1	17,3	4,5	3,4	12,4	13,6	13,6
11	104,3	95,4	10,6	1,9	6,0	6,9	1,9	56,9	0,60	0,6	20,1	1,1	20,5	4,4	3,9	7,5	8,0	8,0
12	113,3	91,4	9,6	1,8	4,9	6,9	4,2	57,7	0,60	0,5	20,4	1,3	19,3	3,9	4,0	19,7	20,8	21,1
13	109,4	96,4	9,5	1,9	4,9	7,0	3,2	59,0	0,60	0,7	19,8	1,1	19,4	3,7	3,9	9,4	9,9	10,2
14	137,0	93,1	7,5	2,3	5,5	9,8	2,2	64,5	0,70	0,4	18,3	1,5	19,2	4,9	5,0	13,1	15,4	16,1
15	102,6	91,3	8,8	1,7	5,4	5,8	2,2	55,9	0,60	0,4	19,8	1,2	20,0	4,5	3,3	8,5	12,3	12,7
16	134,2	107,1	9,0	2,4	5,7	6,7	2,2	69,6	0,60	0,5	21,6	1,5	21,8	4,1	4,2	11,8	13,4	13,5
17	111,4	93,1	8,1	1,8	5,3	6,6	3,2	57,7	0,70	0,4	19,6	1,2	19,6	4,5	4,0	14,1	14,4	14,7
18	101,8	82,9	6,8	1,8	4,8	7,4	1,8	53,5	0,60	0,1	17,4	0,7	17,6	4,1	3,9	34,1	41,3	-
19	91,4	83,1	9,1	1,6	3,9	6,4	2,2	47,6	0,50	0,5	18,4	0,5	17,9	3,2	3,3	13,9	13,4	13,2
20	168,4	90,4	8,2	2,0	5,1	8,7	1,6	61,1	0,60	0,5	17,1	1,5	17,1	4,4	4,5	42,2	-	-
21	150,8	89,1	7,2	2,4	5,1	8,7	1,5	66,2	0,70	0,4	17,1	1,6	18,0	3,8	5,0	18,6	24,6	27,9
22	119,6	93,9	10,0	1,9	5,5	6,7	2,3	61,9	0,60	0,5	19,2	1,1	19,6	4,7	3,6	3,8	6,7	7,0
23	117,5	98,1	11,1	1,9	5,4	6,9	2,3	63,3	0,60	0,4	20,3	1,1	19,3	4,9	4,1	6,4	6,4	6,7
24	109,9	102,3	9,7	1,7	4,8	7,9	2,1	60,1	0,60	0,5	19,8	1,1	20,1	4,3	4,1	9,5	10,0	9,9
25	118,4	97,1	8,7	2,3	4,4	6,6	1,6	56,9	0,60	0,3	19,1	1,5	18,6	3,7	4,7	13,6	17,6	18,1
26	96,9	88,0	10,0	1,7	5,8	9,3	2,2	54,1	0,50	0,5	18,7	1,2	19,3	4,3	3,9	12,2	12,3	12,1
27	124,4	99,3	10,9	2,1	5,3	7,4	2,6	65,2	0,70	0,4	20,8	1,6	21,6	3,9	4,5	11,9	12,1	12,1
28	97,6	88,6	9,9	1,6	5,8	10,6	1,8	52,8	0,60	0,5	17,8	1,1	17,8	3,0	4,1	16,0	16,6	16,4
29	115,3	95,9	9,2	2,0	5,3	7,7	1,9	60,4	0,60	0,4	19,3	1,4	20,0	4,8	3,9	5,0	7,0	7,4
30	89,2	75,2	7,0	1,5	5,2	9,8	2,6	46,8	0,60	0,5	15,9	0,6	16,6	3,8	3,6	13,7	13,5	13,6
31	105,7	86,5	7,3	1,5	5,1	6,8	2,2	48,5	0,50	0,5	17,0	0,8	17,4	4,7	3,4	12,5	13,9	13,9
32	92,9	100,0	8,6	1,4	5,0	6,2	2,1	51,8	0,50	0,5	19,0	0,8	19,8	4,0	3,3	13,4	13,1	13,0
33	110,9	97,9	8,2	1,7	4,8	6,9	2,2	58,2	0,50	0,5	18,7	1,2	18,8	4,5	3,9	8,6	8,8	8,8
34	113,1	97,6	11,2	2,0	6,0	6,6	2,4	60,1	0,60	0,5	20,4	1,1	20,7	5,7	4,4	10,7	14,2	14,1
35	116,0	93,1	10,4	1,9	5,6	7,0	2,2	56,4	0,50	0,4	19,4	0,9	20,3	3,4	3,9	12,7	12,7	12,7
36	109,3	95,3	9,2	1,9	5,0	8,7	2,5	58,9	0,50	0,4	18,7	1,0	19,9	5,0	4,3	14,3	14,5	14,7
37	108,6	89,2	8,9	1,8	5,1	7,4	3,2	55,6	0,60	0,6	18,6	0,8	18,4	3,5	4,0	8,2	9,3	9,3
38	107,0	95,1	7,5	1,8	4,9	6,7	2,7	52,7	0,50	0,5	18,8	1,0	20,8	4,5	3,9	22,1	22,5	22,2
39	109,3	88,6	8,2	1,9	5,3	6,4	1,6	58,7	0,50	0,6	17,8	1,4	16,9	3,1	4,1	14,7	16,6	17,1
40	95,2	91,3	8,0	1,8	4,2	7,1	1,1	44,1	0,70	0,2	17,0	1,2	16,1	3,0	4,1	39,5	-	-
41	100,7	83,5	7,7	1,6	4,9	6,3	1,5	53,5	0,50	0,4	17,3	0,9	15,9	3,6	3,6	13,6	15,0	15,8

Tabela 3. Continuação

Amostra	Ce	Cr	Cs	Eu	Fe(%)	Hf	K(%)	La	Lu	Na(%)	Sc	Tb	Th	U	Yb	D_1	D_2	D_3
42	118,0	85,6	9,7	1,9	5,5	8,0	1,7	57,6	0,50	0,5	18,0	1,0	17,0	3,6	4,0	11,0	11,5	11,3
43	88,8	86,7	6,7	1,6	6,5	5,5	1,5	43,9	0,50	0,4	17,3	1,1	16,2	3,8	3,4	15,0	15,6	15,8
44	117,4	101,2	5,9	1,9	6,1	8,9	1,3	59,1	0,60	0,4	19,7	1,3	19,0	3,1	2,5	89,5	-	-
45	120,3	97,3	10,9	1,9	6,1	6,4	1,8	59,8	0,60	0,6	19,8	1,2	18,9	3,8	4,2	5,5	6,6	6,7
46	98,6	101,3	10,3	1,7	4,7	6,7	1,8	53,4	0,50	1,2	19,6	0,9	18,2	4,2	3,3	20,2	23,4	26,5
47	112,8	101,2	11,3	2,0	5,1	7,0	1,9	60,8	0,60	0,4	20,5	0,6	18,2	5,0	3,7	20,1	21,4	22,2
48	94,9	96,9	9,1	1,7	5,8	7,8	1,6	51,6	0,50	0,5	18,3	0,9	17,8	4,3	3,8	9,7	9,7	9,7
49	94,0	72,5	7,6	1,7	5,1	6,9	2,4	49,9	0,50	0,5	16,6	0,9	16,2	3,0	3,2	10,0	13,2	13,4
50	98,9	88,6	9,2	1,6	6,0	10,3	3,1	51,9	0,60	0,5	17,8	0,8	17,5	3,0	4,0	13,9	14,1	14,6
51	132,8	103,2	9,7	1,8	6,4	6,8	2,5	62,4	0,60	0,4	21,0	1,0	19,1	3,6	4,3	14,2	16,7	17,3
52	115,1	90,6	10,4	2,0	5,9	7,3	2,0	61,0	0,60	0,3	18,3	0,9	18,2	4,6	4,0	16,6	18,5	20,7
53	101,0	91,1	8,9	1,8	7,0	9,4	2,5	52,5	0,60	0,5	18,0	1,1	18,0	3,5	4,1	7,7	8,2	8,4
54	102,1	93,4	8,2	1,8	6,3	8,0	2,3	52,4	0,60	0,6	18,0	0,9	18,8	3,3	3,2	5,3	13,4	13,2
55	92,0	93,9	10,2	1,6	6,4	8,1	2,9	50,7	0,60	0,5	18,6	0,5	18,9	3,6	3,4	14,3	15,4	15,7
56	112,2	99,6	11,6	1,9	6,1	8,2	3,1	58,4	0,60	0,4	20,6	1,1	19,8	3,5	3,9	10,3	11,2	12,1
57	106,3	91,1	10,5	1,7	5,6	7,4	2,5	57,2	0,60	0,7	19,2	0,4	18,8	3,2	3,7	20,8	21,3	21,1
58	119,2	88,9	11,4	1,9	5,6	8,7	2,9	55,6	0,60	0,6	18,0	1,2	17,6	3,2	4,2	13,7	14,7	14,8
59	113,6	96,6	9,5	1,9	6,0	5,3	1,9	56,6	0,60	0,4	18,9	1,2	18,0	4,2	3,8	7,0	8,2	8,3
60	111,8	96,2	8,6	2,0	6,5	6,0	1,7	58,4	0,60	0,5	20,0	1,3	18,4	3,5	4,2	8,3	9,4	9,2
61	102,2	80,9	7,4	1,9	4,7	9,3	1,6	52,0	0,70	0,5	16,3	1,2	16,6	4,5	4,3	10,5	11,2	12,0
62	104,9	88,1	8,3	1,9	5,5	5,8	2,1	52,9	0,50	0,5	18,8	1,0	18,4	3,1	3,7	7,9	7,7	7,7
63	102,3	91,7	10,7	1,6	5,5	8,2	2,2	55,1	0,70	0,7	19,3	0,8	19,1	4,6	3,8	14,1	14,4	14,7
64	101,1	80,0	7,7	1,6	5,0	9,2	1,8	49,2	0,50	0,5	16,4	1,1	16,5	3,8	3,7	7,4	8,0	8,1
65	94,1	90,6	9,2	1,5	5,3	8,4	2,0	50,8	0,50	0,5	18,0	0,8	17,6	4,6	3,6	7,5	7,3	7,4
66	99,7	94,0	9,0	1,5	6,4	7,2	2,3	52,0	0,50	0,5	19,1	0,9	18,9	3,5	3,7	6,2	6,7	6,8
67	121,6	96,9	12,6	2,3	6,9	6,2	2,1	62,5	0,60	0,6	20,6	1,0	18,9	3,7	4,0	13,5	13,8	13,9
68	91,7	79,7	9,0	1,6	4,7	5,6	2,2	45,6	0,50	0,4	18,1	1,2	16,7	3,6	3,5	9,8	11,0	11,2
69	96,1	76,6	8,6	1,6	4,5	8,0	2,1	48,5	0,50	0,7	16,4	0,6	15,6	3,8	3,4	12,6	13,0	13,1
70	113,4	100,8	9,0	1,9	4,9	7,7	2,4	58,4	0,60	0,5	18,8	1,3	19,0	4,3	4,3	7,2	7,8	7,8
71	101,5	93,5	11,6	1,8	5,4	7,0	2,2	55,5	0,60	0,5	19,5	1,1	17,2	3,8	3,5	8,1	11,8	12,0
72	96,9	94,2	10,7	1,8	5,5	9,4	2,4	51,1	0,50	0,7	18,3	1,4	18,0	4,8	4,0	17,7	18,2	19,4
73	126,3	90,7	10,2	2,0	6,0	5,9	2,9	67,5	0,60	0,7	19,1	1,1	18,5	5,1	4,1	16,1	19,7	20,0
74	94,5	88,2	7,3	1,6	5,4	4,7	1,8	50,9	0,50	0,5	17,4	1,4	16,5	3,3	3,7	18,0	22,5	22,3
75	85,4	95,7	7,6	1,3	7,0	6,0	1,7	46,8	0,50	0,5	18,5	1,1	17,8	4,4	3,5	18,3	19,3	19,4
76	92,0	90,7	8,6	1,8	5,5	5,7	1,7	47,3	0,50	0,6	17,9	0,9	16,6	2,9	3,2	12,3	14,3	14,3
77	119,2	97,2	9,3	2,1	5,3	5,4	2,1	61,4	0,60	0,6	20,2	0,9	19,6	4,3	3,9	8,1	8,3	8,6
78	106,4	94,7	9,7	1,8	5,3	5,8	2,2	53,6	0,50	0,6	19,1	0,9	19,2	3,3	3,9	8,1	9,8	10,0
79	125,6	104,6	9,6	1,9	6,4	4,7	2,1	65,0	0,50	0,3	22,3	0,8	23,1	3,9	3,7	26,2	25,6	26,4
80	108,4	101,4	9,2	1,8	5,1	6,7	2,2	55,4	0,60	0,7	18,2	0,9	18,0	4,9	3,3	13,9	19,5	19,3
81	101,2	86,5	7,8	1,7	6,9	7,7	2,3	55,7	0,50	0,4	19,9	1,4	19,6	4,0	4,0	21,9	23,8	23,6
82	116,5	87,6	11,1	2,1	6,2	6,6	3,1	63,0	0,60	0,4	20,0	1,1	18,9	4,6	3,9	11,4	13,6	13,7
83	114,7	99,3	11,1	2,0	5,7	6,1	2,7	57,9	0,70	0,5	19,4	0,9	18,2	3,4	3,9	13,9	14,5	14,6
84	96,5	80,6	7,7	1,9	5,2	7,8	3,4	49,8	0,60	0,5	17,5	0,8	17,5	3,4	3,8	13,0	13,7	13,6
85	113,6	87,9	11,3	2,3	4,9	4,9	2,4	59,8	0,60	0,5	20,3	0,9	19,0	4,0	3,6	12,6	14,1	14,1
86	97,8	74,7	8,4	1,8	4,3	5,8	2,7	51,6	0,40	0,5	17,2	1,1	16,4	3,0	3,3	21,6	23,7	23,4
87	79,1	87,3	6,3	1,6	4,3	5,9	1,8	39,0	0,50	0,3	16,8	0,8	14,8	4,3	3,3	28,6	31,8	34,2
88	93,1	77,4	7,8	1,9	4,9	8,5	1,9	48,6	0,60	0,3	18,1	1,0	17,8	4,1	3,6	17,5	19,7	20,5

Tabela 3. Continuação

Amostra	Ce	Cr	Cs	Eu	Fe(%)	Hf	K(%)	La	Lu	Na(%)	Sc	Tb	Th	U	Yb	D_1	D_2	D_3
89	98,5	86,9	8,8	1,4	7,0	7,3	2,0	48,0	0,50	0,6	17,1	0,6	17,4	3,8	3,4	16,4	16,7	16,5
90	127,4	88,8	6,6	1,8	6,0	7,1	1,4	60,4	0,70	0,6	18,0	1,1	17,4	4,0	4,0	22,8	25,8	26,9
91	93,3	83,7	9,1	1,7	5,7	6,0	1,8	48,4	0,60	0,4	18,4	0,8	17,6	3,6	3,7	8,6	10,0	10,0
92	102,0	73,0	10,8	1,9	3,4	5,7	1,6	53,1	0,60	0,4	17,6	1,0	18,0	4,8	3,8	16,5	17,4	19,4
93	114,7	68,9	10,7	1,9	2,8	6,0	1,8	58,1	0,60	0,4	16,7	1,2	18,5	4,5	3,9	22,4	25,8	31,9
94	115,7	105,0	11,8	2,1	6,2	5,2	2,3	62,2	0,60	0,5	20,8	1,1	20,0	3,5	4,0	10,8	11,2	11,2
95	114,5	61,0	6,3	1,9	2,5	5,7	1,2	62,5	0,60	0,4	13,9	1,3	15,7	3,8	4,0	43,6	-	-
96	116,6	108,4	9,4	2,3	7,1	7,1	1,7	61,5	0,70	0,4	21,1	1,4	19,8	4,3	4,2	10,3	11,5	11,6
97	100,0	69,9	8,8	1,9	2,9	4,5	1,8	53,5	0,60	0,4	16,0	1,2	16,4	4,5	3,8	19,5	27,8	32,1
98	113,3	89,7	8,5	2,1	5,3	7,0	2,3	58,2	0,60	0,5	19,0	1,4	17,5	3,9	3,9	6,0	6,5	6,4
99	100,2	82,2	6,9	1,8	5,2	6,7	2,1	53,3	0,60	0,5	16,9	1,1	16,5	3,6	3,7	5,6	6,3	6,8
100	99,3	87,3	7,8	2,0	4,9	7,0	2,2	53,8	0,60	0,5	17,7	1,0	16,6	3,2	3,6	6,8	8,0	8,0
101	131,0	96,2	8,7	1,9	6,3	6,1	2,2	58,8	0,60	0,6	19,0	1,3	18,3	4,0	3,8	9,2	11,5	11,4
102	97,8	90,7	7,1	1,9	5,8	7,7	2,5	54,2	0,60	0,6	17,5	1,2	17,4	3,6	3,6	9,4	10,8	10,7
103	120,0	101,2	9,7	2,1	5,4	7,4	2,0	62,7	0,70	0,4	20,3	1,4	19,1	4,8	4,1	7,8	9,1	9,3
104	97,7	91,5	9,5	1,7	6,0	8,2	2,3	52,5	0,60	0,6	18,5	0,9	18,7	3,9	4,2	3,6	7,9	8,1
105	89,9	92,2	8,4	1,7	3,9	7,9	1,8	46,3	0,60	0,4	18,0	1,0	16,6	3,8	3,5	14,6	18,4	18,7
106	107,8	105,2	10,8	2,1	5,9	6,9	2,3	56,0	0,70	0,7	19,8	1,0	18,9	3,9	3,9	10,7	11,5	12,2
107	119,7	102,0	10,0	2,2	7,3	6,3	2,2	63,0	0,70	0,6	20,6	1,4	20,0	4,5	4,1	9,2	9,3	9,4
108	90,1	72,3	6,8	1,7	5,4	8,9	1,9	46,1	0,60	0,4	15,6	1,2	15,7	3,7	3,7	12,9	13,0	13,5
109	124,4	101,1	12,0	2,2	6,2	6,1	2,4	64,3	0,60	0,7	21,3	1,5	19,8	4,5	4,0	8,1	8,9	9,9
110	107,8	91,4	7,0	2,2	5,8	9,2	1,6	59,8	0,70	0,5	18,3	0,9	17,9	4,3	4,4	19,0	20,1	20,4
111	113,7	106,3	7,8	2,0	6,1	7,5	1,6	59,5	0,70	0,5	19,6	1,2	19,8	4,2	4,2	9,5	10,9	11,0
112	120,1	104,8	9,4	2,0	7,9	5,6	2,3	57,3	0,60	0,5	20,0	1,3	19,1	3,7	4,1	10,5	11,5	11,8
113	92,2	85,3	7,6	1,8	6,8	6,6	2,2	45,2	0,60	0,4	17,2	1,1	16,2	3,8	3,8	13,0	14,7	15,4
114	115,6	97,9	7,6	2,0	6,4	6,6	2,4	60,9	0,70	0,4	18,4	1,1	18,0	4,5	4,2	13,3	13,7	14,3
115	103,7	102,7	8,9	1,7	6,3	5,9	2,1	54,6	0,50	0,5	20,0	0,9	18,9	3,8	3,5	4,8	5,1	5,2
116	117,0	98,7	11,4	2,0	5,8	6,0	2,2	61,2	0,60	0,3	21,0	0,9	18,8	3,8	4,0	11,3	12,2	13,8
117	108,8	95,5	7,7	2,0	7,1	7,1	1,8	52,0	0,70	0,9	18,7	1,5	17,2	4,5	4,2	19,4	21,8	23,7
118	110,6	97,5	9,5	1,9	5,9	7,2	2,5	57,2	0,60	0,7	19,2	1,0	17,4	4,2	4,1	6,8	7,7	8,4
119	136,8	99,0	10,5	2,0	6,9	6,7	3,1	58,5	0,50	0,7	19,4	1,4	18,2	5,2	4,3	25,5	30,8	32,3
120	116,3	105,2	10,9	2,0	5,1	6,8	2,0	61,9	0,50	0,5	21,8	1,6	19,1	5,4	4,0	20,5	20,8	21,4
121	90,4	83,5	8,7	1,5	5,0	6,1	1,7	47,8	0,60	0,6	18,2	0,9	16,3	3,8	3,7	11,2	13,3	13,2
122	111,2	87,5	7,9	1,9	5,1	10,4	1,8	58,8	0,60	0,5	17,8	2,1	17,7	4,6	4,5	14,4	14,8	14,9
123	107,2	85,2	10,0	1,6	5,7	7,2	2,1	55,5	0,50	0,7	18,3	1,3	17,0	4,6	4,0	10,9	12,9	13,1
124	124,7	91,8	11,0	1,9	6,2	7,2	1,9	59,0	0,50	0,6	20,0	1,1	18,7	4,2	4,1	12,9	14,3	14,3
125	108,7	95,7	9,7	2,1	5,2	9,7	1,6	59,8	0,60	0,3	19,9	1,0	19,4	4,6	4,7	16,7	17,6	18,1
126	113,1	86,8	10,0	1,9	5,8	7,1	2,0	58,1	0,60	0,5	19,9	1,5	18,7	3,4	4,0	10,1	9,8	9,7
127	107,6	83,2	9,1	1,8	4,8	9,9	1,8	54,3	0,60	0,7	17,2	1,3	17,1	2,8	3,9	13,8	15,3	15,8
128	83,0	60,6	8,2	1,6	3,0	3,6	2,4	44,1	0,50	0,1	15,5	0,8	14,6	3,8	2,9	49,0	-	-
129	107,8	85,2	10,6	1,7	5,3	8,7	2,5	56,6	0,60	0,5	18,1	1,4	17,2	3,3	4,1	12,5	12,6	12,4
130	114,7	92,5	10,4	1,9	5,7	7,1	2,5	61,2	0,70	0,5	20,4	1,5	18,6	3,6	4,2	12,1	12,1	12,0
131	112,5	95,5	8,6	1,9	5,2	8,5	2,1	58,9	0,70	0,4	19,1	1,1	18,2	3,7	4,5	7,3	9,3	9,6
132	119,1	98,8	8,5	2,0	4,6	7,1	1,6	60,6	0,70	0,9	19,6	1,3	19,3	4,6	4,3	16,7	20,3	23,2
133	109,3	84,9	8,2	1,8	5,3	7,1	2,0	54,8	0,60	0,5	18,5	0,9	17,3	3,2	3,8	7,3	7,4	7,4
134	98,1	85,2	9,0	1,7	5,8	7,2	2,6	49,8	0,60	0,6	18,3	0,9	17,5	3,2	3,6	5,0	5,0	5,1
135	92,4	78,2	7,4	1,5	4,7	8,1	2,6	48,6	0,50	0,6	16,7	1,0	16,4	3,7	3,5	8,1	8,4	8,3

Tabela 3. Continuação

Amostra	Ce	Cr	Cs	Eu	Fe(%)	Hf	K(%)	La	Lu	Na(%)	Sc	Tb	Th	U	Yb	D_1	D_2	D_3
136	102,5	70,7	10,6	1,7	2,9	6,2	2,1	50,1	0,60	0,3	17,5	0,7	18,0	4,5	3,7	21,8	23,0	24,6
137	93,1	77,1	7,4	1,6	4,8	9,3	2,1	47,7	0,60	0,5	15,5	1,0	15,4	4,1	3,7	9,3	9,4	9,6
138	86,5	85,8	7,4	1,3	5,8	7,4	2,0	45,9	0,60	0,6	17,3	0,9	17,3	3,8	2,6	14,2	33,4	33,1
139	95,4	76,2	8,4	1,6	5,0	8,9	2,0	49,1	0,50	0,6	16,3	0,9	16,7	3,2	3,5	7,9	8,6	8,8
140	92,8	95,5	10,6	1,6	5,3	6,3	1,8	45,3	0,60	0,4	19,8	1,1	20,0	4,2	3,6	20,5	23,2	23,3
141	81,4	72,1	9,3	1,4	2,8	5,9	2,0	40,5	0,50	0,4	16,2	0,7	14,7	4,3	3,7	22,9	32,2	31,9
142	105,2	93,1	9,6	1,8	6,1	8,0	2,2	55,6	0,60	0,4	19,6	0,9	20,1	4,5	3,8	5,6	5,9	6,2
143	111,5	102,9	9,3	1,9	5,8	7,6	2,2	56,4	0,50	0,8	19,3	1,4	19,2	4,5	3,9	8,7	9,8	10,9
144	94,7	83,5	8,8	1,3	6,7	8,9	2,1	49,1	0,50	0,6	17,0	0,6	18,6	3,8	3,3	21,2	21,3	21,1
145	139,8	96,1	8,2	1,9	5,3	7,5	2,2	61,9	0,60	0,5	18,7	1,4	18,3	4,4	3,8	13,2	20,8	20,9
146	111,7	99,7	9,1	1,5	4,7	5,7	2,9	62,0	0,50	0,5	19,5	1,3	20,4	6,1	3,5	27,7	28,9	28,8
147	93,5	86,9	8,0	1,4	4,9	7,9	2,2	48,0	0,50	0,7	16,1	1,7	17,0	2,8	3,3	26,7	28,3	28,4
148	105,1	96,5	10,0	1,8	5,5	6,7	2,3	54,9	0,60	0,6	19,0	1,3	18,8	4,2	3,8	3,0	3,0	3,1
149	125,1	63,6	6,2	2,1	2,6	6,7	1,3	62,6	0,70	0,4	14,6	1,3	17,2	4,2	4,1	35,9	45,9	-
150	114,4	83,8	5,7	2,3	4,2	8,2	2,8	55,8	0,70	0,4	16,7	1,0	16,8	3,9	4,4	25,2	24,8	25,7
151	112,1	101,7	10,8	2,0	5,7	5,9	2,2	58,1	0,50	0,5	21,0	0,9	20,0	4,2	3,6	7,0	7,7	7,9
152	101,0	95,6	6,5	1,8	6,3	6,2	2,2	54,5	0,50	0,4	17,6	0,7	17,7	3,6	3,6	16,1	16,2	16,8
153	109,1	76,2	10,7	2,2	3,4	6,1	2,5	54,4	0,60	0,5	17,7	1,0	17,3	4,7	4,2	15,8	17,5	17,9
154	107,1	91,2	6,6	2,1	5,5	7,0	2,1	53,2	0,50	0,5	17,8	1,2	18,2	2,6	4,0	20,8	20,5	20,3
155	90,6	91,2	8,8	1,5	5,4	5,8	2,2	49,1	0,60	0,6	18,9	0,8	18,4	3,6	3,2	7,9	8,2	8,1
156	95,1	86,9	9,0	1,8	4,3	8,4	2,1	49,2	0,60	0,6	16,9	0,7	17,0	3,4	3,8	10,3	10,6	10,5
Valor Crítico (significância de 5%)																37,6	37,4	37,3

Estudos estatísticos

Inicialmente, foi realizada uma classificação preliminar por meio de análise de agrupamento hierárquico, responsável por interligar as amostras por meio de suas similaridades, produzindo um dendrograma onde as amostras semelhantes, segundo as variáveis escolhidas, são agrupadas entre si. Supõe-se que, basicamente, quanto menor a distância entre os dados das amostras, maiores são suas semelhanças. A Figura 9 apresenta o dendrograma onde se pode observar a existência de dois grupos bem definidos.

O dendrograma foi obtido por meio do método de *Ward* usando a distância *Euclidiana quadrática*. Este procedimento hierárquico é o mais eficiente, porque quando um objeto passa a fazer parte de um grupo ele assim permanecerá até o fim da análise. Nesse critério a similaridade é definida em termos da soma dos quadrados dos erros de variância mínima. Inicialmente, cada ponto é tomado como centro. Quando dois agrupamentos (pontos) se fundem, um novo centro se move para o centróide (posição média da amostra no grupo), isto é, cresce em espiral. O processo se repete até que o agrupamento se complete em função da similaridade das amostras.

Figura 9. Dendrograma das 148 amostras Marajoara do MAE.

Com o propósito de confirmar a existência dos dois grupos, os dados foram estudados por meio da análise de componentes principais e análise discriminante.

A análise de componentes principais consiste, essencialmente, em reescrever as coordenadas das amostras em outro sistema de eixo mais conveniente para a análise dos dados. Em outras palavras, é uma técnica estatística que transforma linearmente um conjunto de p variáveis em um conjunto com um número menor (k) de variáveis não-correlacionadas, que explica uma parcela substancial das informações do conjunto original.

Este método permite a redução da dimensionalidade dos pontos representativos das amostras. Embora a informação estatística presente no conjunto total de variáveis originais p seja a mesma dos k componentes principais, é comum obter em apenas 2 ou 3 das primeiras componentes principais mais de 80% desta informação. O gráfico da componente principal 1 versus a componente principal 2 fornece uma melhor visualização (estatisticamente) para observação dos pontos no espaço p dimensional. A Figura 10 apresenta os scores do componente principal 1 versus componente principal 2. É possível verificar a existência de 2 grupos para as amostras MAE o que indica que a composição química dos dois grupos é diferente.

Figura 10. Componente principal 1 versus componente principal 2 para o conjunto de 148 amostras MAE.

A análise discriminante tem o propósito de diferenciar populações e/ou classificar amostras em populações pré-definidas. O seu principal objetivo é encontrar funções das variáveis observadas (funções discriminantes) que possam explicar as diferenças entre as populações encontradas. A análise discriminante também é capaz de determinar funções discriminantes que permitem classificar novas amostras inseridas na base de dados. A Figura 11 apresenta o gráfico da função discriminante 1 versus a função discriminante 2. Neste caso, também se verifica, claramente, que as concentrações elementares das amostras MAE se dividem em dois grupos bem definidos.

Figura 11. Função discriminante 1 versus a função discriminante 2 para o conjunto de 148 amostras. As elipses representam um nível de confiança de 95%.

Estudos complementares foram realizados para definir se a existência dos grupos se deu devido à adição de temperos.

A adição de temperos (aditivos) à pasta cerâmica é uma prática comum, que tem como propósito melhorar a resistência da cerâmica. Esses aditivos podem ser de origem orgânica, tais como fibras vegetais ou de origem inorgânica tais como, conchas, quartzo e cacos triturados de cerâmica. Por esse motivo se torna necessário verificar se a utilização do tempero influencia na composição química da cerâmica. Para estudar a influência do tempero adicionado à pasta cerâmica, o conjunto de dados foi submetido ao filtro modificado de *Mahalanobis*, por meio do qual é possível obter um novo conjunto das

concentrações elementares. Esse procedimento estatístico leva em consideração as correlações, incertezas das medidas e constantes alterações na matriz de dados em casos de diluição. É o caso da produção cerâmica, onde a adição de temperos na argila pode alterar os valores das concentrações elementares, presentes na cerâmica, diluindo essas concentrações e gerando distorções nas análises estatísticas dos dados quando usados os métodos estatísticos. O efeito de diluição pode ocorrer também por razões como, erro na análise, alteração da concentração por lixiviação, erro na pesagem, entre outros.

O filtro modificado *Mahalanobis* (equação 23) inclui as incertezas das medidas, como uma medida da dissimilaridade das amostras, a qual pode ser usada para verificar se uma determinada amostra pertence a um dado grupo.

As concentrações corrigidas pelo fator de diluição foram submetidas à análise discriminante com o propósito de observar o comportamento para a formação dos grupos.

Figura 12. Função discriminante 1 versus a função discriminante 2 usando as concentrações corrigidas das 148 amostras. As elipses representam um nível de confiança de 95%.

Novamente, a análise discriminante, mostrou a existência de dois grupos (Figura 12). Comparando-se as figuras 11 e 12, podem-se observar dois grupos com distribuições e agrupamentos muito semelhantes, indicando que não há influência do tempero nas amostras analisadas ou erros de análise que sejam relevantes.

Outro fator importante a ser considerado em análises que envolvem um grande número de variáveis é a possibilidade da redução do número de variáveis. Muitas vezes, um pequeno número de variáveis é suficiente para se ter a informação química, enquanto algumas variáveis proporcionam pouco ou nada à interpretação dos resultados em termos químicos. A decisão sobre quais variáveis são importantes foi feita, em muitos casos, com base na intuição ou na experiência, ou seja, baseado em critérios que são mais subjetivos, que objetivos.

A redução de variáveis por meio de critérios objetivos pode ser conseguida por meio da análise *Procrustes*, de modo a permitir a construção de gráficos bidimensionais contendo maior informação estatística. A análise *Procrustes* é responsável por verificar quais variáveis são significativas em um conjunto de dados sem que haja perda de informação.

A Tabela 4 apresenta o procedimento de seleção de variáveis incluindo a seqüência de eliminação, a distância da bidimensionalidade da configuração das componentes principais usando todas as variáveis (M^2) e valor crítico de 5% (stopping rule *cv*). Na Tabela 4, a variável La é o primeiro elemento a ser eliminado, uma vez que o valor de M^2 foi de 10,4 o qual mede a proximidade da bidimensionalidade da configuração dos componentes principais. O valor crítico com nível de significância de 5% para La foi o valor de 570,3. Como M^2 é menor que o valor crítico, então, a eliminação de La não afeta significativamente a configuração dos componentes principais. Uma vez que as variáveis são eliminadas pela distância da configuração dos componentes principais, M^2 aumenta e o valor crítico diminui o que por sua vez, depende do número de variáveis, que também diminui.

Quando a variável é eliminada, a configuração associada é alterada até o ponto em que chega a ser inaceitável, o que ocorre quando M^2 é maior que o valor crítico. Este valor foi alcançado com Ce, que teve M^2 de 437,4 e o valor crítico de 325,9. Este procedimento sugere que La, U, Sc, Lu, Tb, Na, Yb, Cr e Cs sejam eliminados, um a um, nessa ordem e que devam ser considerados Ce, Fe, Eu, Hf, K e Th, para este conjunto de dados.

Tabela 4. Seleção de variáveis com seqüência de eliminação

	La	U	Sc	Lu	Tb	Na	Yb	Cr	Cs	Ce	Fe, Eu, Hf, K e Th
M^2	10,4	28,5	51,8	75,1	105,1	148,8	198,3	254,3	337,3	437,4	
<i>cv</i>	570,3	543,2	516,0	488,9	461,7	434,5	407,4	380,2	353,1	325,9	

Para verificar se os comportamentos das variáveis selecionadas representam a estrutura completa dos dados, uma nova análise de componentes principais foi realizada utilizando a matriz de dados com 148 amostras do MAE e os 6 elementos selecionados por meio do método de *Procrustes* (Ce, Fe, Eu, Hf, K e Th).

A Figura 13 apresenta os scores do componente principal 1 versus componente principal 2 utilizando as variáveis selecionadas. Pode-se observar, claramente, a formação de dois grupos composicionais. Ao comparar as figuras 10 e 13 verifica-se que o resultado da análise de componentes principais usando as variáveis selecionadas representa a estrutura completa dos dados sem perda de informação. Isso mostra que é viável a seleção de variáveis neste tipo de análise, possibilitando, deste modo, economia de custo da análise, de materiais, além de redução do tempo de análise. Esta técnica de redução da dimensão dos dados pode ajudar a elucidar a autenticidade das peças cerâmicas, visto que um número pequeno de variáveis caracterizam as cerâmicas Marajoara do MAE.

Figura 13. Componente principal 1 versus componente principal 2 usando a seleção de variáveis (Ce, Fe, Eu, Hf, K e Th) para as 148 amostras do MAE.

Após caracterizado as amostras do MAE, inseriram-se a este conjunto de dados 48 amostras arqueológicas Marajoara coletadas em 2004 pela Profª Drª Denise Pahl Schaan, na Ilha do Marajó, nos sítios arqueológicos Guariba, Santa Fé 1 e 2, Parapará, Enseada, Mãe Rita 1, Pacoval, Guajará e Ilha do Fogo.

Com o propósito de simplificar a identificação dos dados das amostras do acervo do MAE das amostras cedidas pela Prof^a Schaan, decidiu-se por nomeá-las de amostras Marajó.

O estudo das amostras MAE e Marajó é relevante, uma vez que a comparação entre essas amostras indica se elas são semelhantes entre si, visto que as amostras MAE é um conjunto cerâmico que foi coletado há muitos anos e não catalogado, adequadamente, diferente das amostras Marajó que são cerâmicas bem catalogadas. Para isso, todos os dados foram submetidos aos estudos estatísticos.

Aplicando-se a distância *Mahalanobis* às amostras Marajó, encontrou-se uma amostra discrepante, portanto foram utilizadas 47 amostras nos estudos posteriores (Tabela 5).

A Figura 14 apresenta o gráfico da função discriminante 1 versus a função discriminante 2 para o conjunto de 195 amostras (148-MAE e 47- Marajó).

Observando a Figura 14 é possível verificar que as 47 novas amostras do Grupo Marajó se distribuem nos dois grupos formados pelas amostras do MAE, indicando que são amostras similares.

Figura 14. Função discriminante 1 versus a função discriminante 2 considerando as 148 amostras MAE e as 47 amostras Marajó. As elipses representam um nível de confiança de 95%.

Tabela 5. Resultados das concentrações e distância Mahalanobis para 48 amostras Marajó (valores em ppm, a não ser quando indicado). Os outliers estão destacados em negrito.

Amostra	Ce	Cr	Cs	Eu	Fe(%)	Hf	K(%)	La	Lu	Na(%)	Sc	Tb	Th	U	Yb	D_1	D_2
1	96,6	97,6	8,5	1,7	5,8	6,8	1,8	50,2	0,6	0,5	19,1	1,1	19,4	3,5	3,9	7,2	8,5
2	107,3	85,4	8,1	1,9	6,1	7,6	1,8	54,9	0,6	0,5	18,1	1,1	17,9	3,1	3,7	8,0	7,8
3	110,9	96,3	8,9	2,0	5,4	7,0	1,8	58,2	0,5	0,7	20,0	1,3	19,5	3,5	3,4	23,1	23,1
4	105,2	82,4	7,8	1,8	7,1	6,8	1,8	53,2	0,6	0,7	18,0	1,4	17,6	3,6	3,7	11,3	11,1
5	108,8	104,0	8,0	1,7	6,8	8,2	1,8	56,9	0,7	0,3	20,2	1,7	20,9	4,0	4,3	15,8	15,5
6	114,5	94,0	8,4	2,1	6,7	8,2	1,8	60,0	0,7	0,5	20,1	1,4	19,6	4,2	4,6	12,9	13,1
7	100,7	91,0	8,5	1,8	7,3	7,6	1,8	53,0	0,5	0,5	18,8	1,1	16,6	3,8	3,7	22,7	23,0
8	100,0	88,5	7,0	1,7	5,0	9,1	1,8	51,2	0,6	0,5	17,5	1,1	17,5	3,1	3,7	41,8	-
9	133,7	103,7	9,0	2,2	5,4	8,1	1,8	73,3	0,8	0,5	21,0	1,6	21,0	5,6	4,5	13,8	13,7
10	117,4	103,1	9,6	2,1	6,4	5,6	1,8	60,5	0,6	0,4	21,2	1,5	20,5	4,1	4,0	6,2	6,4
11	112,0	105,4	9,8	1,9	4,1	6,8	2,3	62,6	0,5	0,5	20,9	1,4	20,7	5,2	4,0	16,7	16,9
12	94,3	115,3	9,6	1,8	6,9	6,1	2,2	47,9	0,6	0,4	22,9	0,9	22,6	4,5	3,8	22,0	22,2
13	126,6	118,5	11,9	2,3	4,5	6,1	2,7	69,2	0,7	0,6	22,4	1,0	21,7	6,0	4,5	19,7	19,8
14	123,1	105,8	11,3	2,1	5,6	5,9	2,1	64,5	0,6	0,7	21,2	1,4	19,9	5,1	4,1	8,7	10,6
15	113,9	105,9	9,7	1,9	6,4	5,1	1,8	59,2	0,6	0,4	20,9	1,4	20,3	3,7	4,0	12,8	12,6
16	115,1	99,6	10,9	2,1	5,5	7,5	2,1	61,6	0,6	0,4	19,6	1,4	18,5	4,4	3,9	15,3	15,1
17	103,3	92,6	8,9	1,8	3,7	9,2	1,6	54,4	0,6	0,5	17,6	1,3	16,9	3,7	3,8	25,9	27,5
18	119,6	95,6	10,1	2,0	5,2	6,7	2,2	60,7	0,6	0,7	19,1	1,2	18,1	3,3	4,0	10,6	14,1
19	114,3	98,3	9,5	2,3	5,2	5,5	2,3	58,2	0,6	0,6	18,7	1,4	17,5	3,3	4,0	16,5	16,1
20	109,0	93,6	9,7	2,0	5,7	5,9	3,3	56,2	0,6	0,8	18,8	1,0	17,8	3,6	3,7	10,1	10,2
21	104,0	85,4	7,2	1,9	5,9	5,5	1,9	54,7	0,6	0,4	18,6	0,9	17,5	3,7	3,6	6,7	8,2
22	115,4	93,0	6,6	2,0	6,2	6,1	1,8	59,1	0,6	0,3	19,0	0,6	18,4	4,1	3,8	19,8	19,5
23	113,5	90,8	6,2	1,9	6,2	6,4	1,8	57,8	0,7	0,3	19,3	0,7	18,5	4,1	4,0	13,0	13,0
24	98,6	88,5	8,5	1,8	4,4	5,6	2,2	52,4	0,5	0,4	19,0	0,8	17,6	3,8	3,3	13,3	13,1
25	131,8	81,6	7,6	2,4	6,0	6,3	2,1	65,5	0,7	0,5	18,4	1,6	18,2	4,4	4,2	13,9	16,6
26	118,0	91,6	9,1	2,0	5,9	5,8	1,9	61,0	0,6	0,3	20,3	0,9	19,6	5,2	4,0	9,6	10,2
27	95,2	94,4	6,9	1,8	4,5	6,7	2,0	51,6	0,6	0,4	18,3	1,8	18,0	4,3	3,5	18,2	19,5
28	104,1	91,4	9,4	1,8	5,1	7,8	2,3	55,6	0,6	0,4	18,3	1,1	17,6	3,8	3,8	6,4	7,3
29	108,9	90,5	10,1	1,9	5,5	6,0	2,2	58,7	0,6	0,4	20,0	1,6	18,7	3,9	3,9	14,6	14,7
30	100,8	90,2	9,5	1,6	5,4	7,6	2,3	54,0	0,6	0,5	19,3	1,3	19,2	5,0	3,9	15,5	15,3
31	96,1	86,8	8,9	1,8	5,2	6,9	1,8	50,2	0,6	0,5	17,9	1,0	17,7	3,6	3,7	8,7	10,4
32	109,5	85,3	8,8	1,8	5,3	7,1	2,8	56,8	0,6	0,5	17,7	1,0	18,2	3,4	3,8	11,9	12,7
33	108,5	87,9	7,3	2,0	6,0	6,1	2,4	54,8	0,7	0,3	18,3	1,2	17,5	3,9	3,8	13,4	13,2
34	96,7	91,9	7,9	1,6	5,3	6,8	3,1	50,0	0,6	0,6	18,5	1,0	17,6	3,5	3,8	11,8	11,5
35	83,3	76,8	6,8	1,4	5,1	8,3	3,0	40,8	0,5	0,5	15,1	0,9	15,4	2,7	3,4	17,3	16,9
36	108,9	99,3	9,5	1,9	7,3	5,8	2,4	53,9	0,6	0,7	19,4	1,0	18,4	3,5	3,7	16,3	17,5
37	91,6	98,2	7,8	1,9	7,3	7,8	1,5	46,5	0,6	0,3	19,5	1,1	19,5	5,1	4,1	20,3	20,8
38	116,4	91,6	9,1	2,1	6,6	7,1	1,6	61,4	0,6	0,4	19,8	1,4	18,9	4,2	4,2	5,6	5,7
39	118,7	94,6	10,3	2,0	6,6	6,3	1,5	62,0	0,6	0,4	20,0	1,9	20,2	4,4	4,4	15,5	15,2
40	108,3	90,0	9,0	2,2	6,3	6,2	1,8	57,3	0,6	1,6	19,9	1,4	19,2	3,5	3,8	26,5	28,4
41	86,8	88,0	6,5	1,3	5,8	6,0	1,8	44,6	0,5	0,3	18,2	0,9	17,5	3,1	3,4	16,7	16,4
42	93,9	84,1	8,2	1,7	5,4	6,7	1,8	47,7	0,5	0,3	17,6	0,6	17,3	3,0	3,8	15,5	16,1
43	97,6	82,9	7,5	1,8	5,4	7,9	2,0	48,1	0,5	0,3	17,1	1,5	17,1	4,7	3,9	14,6	16,7
44	106,1	93,7	9,1	1,9	6,0	6,0	2,2	51,9	0,6	0,3	19,9	1,1	20,1	4,4	3,9	9,9	14,5
45	109,2	92,0	7,4	2,1	5,7	6,7	2,0	56,6	0,6	0,3	18,2	1,7	18,4	4,2	4,1	14,3	15,5
46	107,9	98,0	6,6	1,8	6,8	8,0	1,7	57,0	0,6	0,3	20,2	1,1	19,0	4,0	4,2	16,0	15,7
47	106,2	96,1	8,2	1,7	6,5	7,8	1,9	55,5	0,6	0,3	19,7	1,4	19,6	4,0	4,1	6,4	6,2
48	89,8	76,9	6,3	1,5	6,5	8,2	1,9	44,1	0,6	0,3	16,8	0,7	16,7	3,7	3,7	12,0	12,0
Valor Crítico (significância de 5%)																29,0	28,8

Para ter uma melhor visualização da distribuição das 47 amostras nos grupos das amostras do MAE, as amostras Marajó foram colocadas nos grupos ao qual pertencem.

A Figura 15 mostra que, realmente, as 195 amostras formam dois grupos. Esse fato é relevante, uma vez que indica que, as amostras de cerâmicas Marajoara formam dois grupos bem definidos com composição química semelhante.

Figura 15. Função discriminante 1 versus a função discriminante 2 considerando as 148 amostras do MAE e as 47 amostras Marajó já inseridas nos respectivos grupos. As elipses representam um nível de confiança de 95%.

Fica evidente que dada a diferença entre os locais de coleta e as épocas de coletas das cerâmicas, não foram empecilhos para a formação de dois grupos composicionais, mostrando que apesar das cerâmicas terem sido coletadas em diferentes sítios, provavelmente, as comunidades Marajoara faziam uso de duas fontes de matérias-prima e compartilhavam de tecnologia de manufatura semelhante. Essa hipótese pode ser estendida mesmo para comunidades que viveram em diferentes períodos de ocupação. Estudos complementares podem ajudar a elucidar se o uso de diferentes matérias-prima está relacionado a diferentes aplicações dos artefatos como, por exemplo, cerâmica comum e cerâmica cerimonial ou a duas fontes de matéria-prima distintas e exploradas em períodos diferentes.

Caracterizadas as cerâmicas arqueológicas Marajoara, decidiu-se por verificar se as amostras arqueológicas se diferenciam das amostras de cerâmicas contemporâneas

produzidas na Ilha do Marajó a partir de tecnologias semelhantes à usada pelos antigos povos Marajoara.

Foi realizado um estudo de análise discriminante incluindo ao conjunto das 195 amostras Marajoara, 9 amostras contemporâneas. A Figura 16 apresenta o gráfico da função discriminante 1 versus a função discriminante 2 para esse novo conjunto de amostras.

Figura 16. Função discriminante 1 versus a função discriminante 2 das 204 amostras (148-MAE, 47- Marajó e 9 contemporâneas). As elipses representam um nível de confiança de 95%.

Ficou evidente que a composição química das amostras contemporâneas é diferente das cerâmicas arqueológicas. Mostrando que por meio da análise de elementos químicos foi possível diferenciar cerâmica arqueológica das cerâmicas contemporâneas.

Esses resultados contribuem com informações relevantes, a serem consideradas, em análise de cerâmicas Marajoara que apresentarem dúvidas quanto a sua procedência, como no caso do tráfico de cerâmicas Marajoara. Infelizmente, a cerâmica Marajoara vem fazendo parte de um triste legado de venda de peças arqueológicas e também de peças contemporâneas, comercializadas como arqueológicas. Algumas peças chegam a custar R\$50 mil reais no “mercado negro”. Há casos de peças arqueológicas duvidosas em que somente análises técnico-tipológicas não são suficientes para a identificação das peças, podendo, nestes casos, serem utilizadas técnicas complementares, como a INAA.

Espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica

Além da INAA, estudos como a determinação da temperatura de queima de cerâmicas é de extremo interesse para auxiliar na elucidação do modo, pelo qual, povos antigos fabricavam seus utensílios. A temperatura de queima de cerâmica ancestral proporciona a base para o entendimento de muitos aspectos de tecnologias ancestrais. Para identificar a temperatura de queima das cerâmicas Marajoara utilizou-se o método de EPR. Esse método é baseado em mudanças de características físicas que ocorrem quando a argila é aquecida.

A EPR é uma técnica espectroscópica que mede a absorção de radiação de microondas por espécies paramagnéticas. Em materiais cerâmicos, os sinais devido à absorção de microondas, estão relacionados, essencialmente, a espécie paramagnética Fe^{3+} , evidenciando a temperatura pela qual a cerâmica foi queimada.

A análise consiste na identificação de uma variação brusca nos valores de g versus temperatura. Segundo Bensimon (1998), essa variação indica que a temperatura a qual a cerâmica foi queimada, isso acontece porque a espécie paramagnética Fe^{3+} é sensível ao processo de aquecimento, havendo, portanto, uma variação no espectro de EPR, decorrente da queima do material.

Um total de 8 amostras foram analisadas, sendo 5 MAE, 3 Marajó e 1 contemporânea. Na Figura 17 encontra-se o gráfico obtido com a espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica (EPR) para uma amostra MAE.

Figura 17. Gráficos da variação da temperatura versus o fator g experimental para amostra MAE.

Efetuando-se sucessivos aquecimentos do material, em diferentes temperaturas, monitorados por EPR, foi possível observar que no espectro aparece uma variação nos valores de g . A mudança brusca para os valores de g ocorreu entre 600°C e 700°C, o que indica que foi nessa faixa de temperatura que o material cerâmico foi queimado.

A Tabela 6 apresenta os intervalos de temperatura para os conjuntos de cerâmicas Marajoara – MAE, Marajó e contemporânea. A faixa da temperatura de queima está indicado pelo intervalo.

Tabela 6. Faixa dos valores da temperatura de queimas das amostras nos grupos cerâmicos.

Amostras	Temperatura de queima (°C)
MAE	$450 < T \leq 700$
Marajó	$500 < T \leq 650$
Contemporânea	$550 < T \leq 650$

Comparando-se os conjuntos de amostras pôde ser observado que o estudo da temperatura de queima não trouxe informações relevantes com relação à diferenciação entre as amostras arqueológicas e contemporâneas. No entanto, trouxe informações importantes ao apresentar altas temperaturas de queima. Esse fato vem confirmar a avançada tecnologia da sociedade Marajoara, dado que era necessário ter um bom conhecimento de manufatura cerâmica para conseguir queimar peças a temperaturas superiores a 450°C.

Difratometria de raios-X

Visando auxiliar na caracterização das amostras, também foram conduzidas análises de difratometria de raios-X. O propósito deste estudo foi verificar possíveis diferenças entre amostras arqueológicas e contemporâneas.

A técnica de difratometria de raios-X é um método de identificação das fases cristalinas (compostos mineralógicos) presentes em um material, desde que se conheça a composição aproximada do mesmo. Realizando um estudo comparativo entre fichas

cristalográficas de referência de materiais puros com o difratograma obtido pelo material analisado, pode-se afirmar que esse composto está presente no material em análise.

A XRD identifica compostos mineralógicos presentes no material cerâmico, deste modo a temperatura de queima da cerâmica pôde ser determinada pela presença de determinados minerais, tendo em vista as diversas transições de fases cristalográficas assumidas por estes minerais em função da temperatura. Portanto, a presença de determinados compostos é um indicativo de que a cerâmica não foi queimada a uma temperatura igual, ou superior, à temperatura de transformação daquele composto.

Os compostos, freqüentemente, estudados são quartzo, feldspato, mica, ilita, caulinita e traços de outros minerais. Por exemplo, a caulinita, muito comum em argilas, inicia sua desidroxilação a 450°C e é completada a 600°C, nessas condições forma-se a metacaulinita, que é amorfa, porém com alguma estrutura cristalina residual.

Foram analisadas 8 amostras MAE, 5 Marajó e 2 contemporâneas. As Figuras 18, 19 e 20 apresentam os gráficos de XRD de uma amostra MAE, uma Marajó e uma contemporânea, respectivamente.

Figura 18. Gráfico de XRD de uma amostra MAE.

Figura 19. Gráfico de XRD de uma amostra Marajó.

Figura 20. Gráfico de XRD de uma amostra contemporânea.

Comparando as diversas amostras analisadas, verifica-se em uma análise qualitativa dos difratogramas destas cerâmicas que a mineralogia da pasta de argila das cerâmicas arqueológicas e contemporâneas são similares, apresentando, basicamente, quartzo (Q), com ausência de outros minerais. A ausência de outros minerais não é,

necessariamente, um indicativo de que a pasta cerâmica foi queimada a temperaturas superiores a esses supostos minerais que poderiam estar presentes, uma vez que, a pasta cerâmica poderia não possuir estes minerais mesmo antes da queima. Para verificar esse fato, seria necessário analisar argila da região de manufatura para realizar um comparativo.

A ausência de outros tipos de minerais também impede identificar o tipo de atmosfera (oxidante ou redutora) em que a cerâmica foi queimada. Tornando difícil definir se a cerâmica foi queimada a céu aberto ou em fornos.

É importante ressaltar que para este estudo o limite de detecção foi de 5% em peso, sendo que fases minerais nesta faixa de teor já são de difícil identificação. As fases amorfas não são identificáveis (p.ex. vidro, matéria-orgânica, compostos minerais amorfos), podendo formar uma saliência no background na porção central do difratograma. Também não foram identificados argilominerais nas cerâmicas analisadas.

CONCLUSÕES

Neste trabalho analisaram-se 204 amostras de cerâmicas arqueológicas Marajoara, das quais, 156 fragmentos foram cedidos pelo Museu de Arqueologia e Etnologia da USP e 48 cedidos pela Prof^a Denise Pahl Schaan, além de mais 9 peças de cerâmicas contemporâneas Marajoara, provenientes da Ilha do Marajó. As técnicas utilizadas foram análise por ativação com nêutrons instrumental (INAA), espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica (EPR) e difratometria de raios-X (XRD). Por meio da INAA determinaram-se as concentrações elementares de Ce, Co, Cr, Cs, Eu, Fe, Hf, K, La, Lu, Na, Nd, Rb, Sc, Sm, Ta, Tb, Th, U, Yb e Zn.

Inicialmente, verificou-se que a precisão do método analítico, para os elementos estudados, foi adequada para a determinação das concentrações elementares de cerâmicas, uma vez que, os coeficientes de variação para a grande maioria dos elementos foram $\leq 10\%$, tendo somente 2 elementos, Nd e Rb, com coeficiente de variação acima de 10%.

Os elementos Co, Sm, Ta, e Zn foram eliminados por não apresentarem boa precisão ou por terem sofrido contaminação/interferência. Portanto, os elementos selecionados para o trabalho foram Ce, Cr, Cs, Eu, Fe, Hf, K, La, Lu, Na, Sc, Th, U, Tb e Yb.

O estudo dos valores anômalos ou discrepantes (*outliers*) por meio da distância de *Mahalanobis* utilizando como critério o valor crítico de *Wilks*, mostrou a existência de 9 amostras anômalas para as 204 amostras arqueológicas marajoara MAE e Marajó, um indicativo de que a base de dados é bem homogênea.

O conjunto de 148 amostras MAE submetido a estudos estatísticos tais como, análises de conglomerados, análise de componentes principais e análise discriminante, apresentou a formação de dois grupos composicionais bem definidos. A baixa dispersão entre as amostras, mostra a qualidade da reprodutibilidade na manufatura das peças realizada pelos povos Marajoara. A divisão dos grupos pode indicar que foram utilizados dois tipos diferentes de matérias-prima na produção das peças cerâmicas.

Por meio do estudo com o filtro modificado *Mahalanobis* verificou-se que os dados não possuem relevantes erros de análises, assim como também não sofreram interferência significativa com a adição do tempero à pasta cerâmica.

O estudo de seleção de variáveis com a análise *Procrustes*, mostrou que as variáveis Ce, Fe, Eu, Hf, K e Th são suficientes para caracterizar este conjunto de amostras analisadas sem que haja perda de informação, possibilitando, deste modo, economia de custo da análise, de materiais, além de redução do tempo de análise.

O estudo estatístico com as 195 amostras, das quais 148 MAE e 47 Marajó, permitiu verificar, novamente, a formação de dois grupos composicionais bem definidos. Sabendo que as cerâmicas MAE foram coletadas em décadas e sítios diferentes das cerâmicas Marajó, fica evidente que a formação de dois grupos composicionais indica que, provavelmente, as comunidades Marajoara faziam uso de duas fontes de matéria-prima e compartilhavam de tecnologia de manufatura semelhante. Essa hipótese pode ser estendida mesmo para comunidades que viveram em diferentes períodos de ocupação. Estudos complementares podem ajudar a elucidar se o uso de diferentes matérias-prima está relacionado a diferentes aplicações dos artefatos como, por exemplo, cerâmica comum e cerâmica cerimonial.

Ao inserir ao banco de dados das cerâmicas arqueológicas um grupo de 9 amostras de cerâmicas contemporâneas Marajoara, vendidas como réplicas na cidade de Cachoeira do Arari, na Ilha do Marajó, verificou-se que as cerâmicas contemporâneas muito se diferem das arqueológicas, mesmo tendo sido produzidas a partir de técnicas semelhantes e utilizando fontes de matéria-prima da mesma ilha, mostrando que a composição química dessas cerâmicas era diferente das cerâmicas arqueológicas. Essa foi uma importante descoberta para colaborar na elucidação do tráfico de peças arqueológicas marajoara, uma vez que, há casos onde somente análises técnico-tipológicas não são suficientes para a identificação das peças, necessitando, deste modo, de técnicas complementares, como a INAA.

Infelizmente, os estudos da temperatura de queima e da mineralogia não apresentaram fatores relevantes para a diferenciação entre as amostras do MAE, Marajó e contemporâneas.

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

No sentido de dar continuidade nos trabalhos de caracterização da cerâmica arqueológica Marajoara, sugerem-se os seguintes trabalhos:

- Analisar um maior número de amostras para aumentar o universo amostral do banco de dados das concentrações elementares.
- Correlacionar a pasta cerâmica com as eventuais matérias-primas utilizadas.
- Verificar, por meio de análises técnico-tipológicas, as diferenças entre as cerâmicas que compõem os diferentes grupos estatísticos.
- Determinar as técnicas utilizadas na confecção da cerâmica, avaliando a orientação dos minerais dentro da massa por microscopia eletrônica de varredura.
- Determinar a temperatura na qual a peça cerâmica foi queimada, e em quais condições o processo de queima foi efetuado.
- Estudo do horizonte temporal das cerâmicas.
- Determinar se há presença de aditivos, comparando as diferenças entre a superfície e o corpo cerâmico.
- Desenvolver um teste de autenticidade das peças encontradas, baseando-se nas características encontradas por meio de técnicas físico-químicas.

Referências Bibliográficas

AHRENS, L. H. The lognormal distribution of the elements. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, 6 (2-3): 121-131, 1954.

AINSWORTH, M. W. From connoisseurship to Technical Art History - The Evolution of the Interdisciplinary Study of Art. **The Getty Conservation Institute Newsletter**, 20 (1): 4-10, 2005.

AITKEN, M. J. Magnetic prospecting. I - The Water Newton survey. **Archaeometry**, 1: 24-26, 1958.

ARNALD, D.E. Does the standardization of ceramic pastes really mean specialization? **Journal Archaeological Methods**, 7(4): 333-375, 2000.

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.

BALLA, M.; MOLNAR, Z.; KOROS, A. Uncertainly budget and validation of NAA using reference materials. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, 259(3): 395-400, 2004.

BARROSO, L.P.; ARTES R. Análise Multivariada. Universidade Federal de Lavras, 2003.

BAXTER, M.J.; JACKSON, C.M. Variable selection in artifact compositional studies, **Archaeometry**, 43: 253-268, 2001.

BECKMAN, R.J.; COOK, R.D. Outlier. **Technometrics**, 25(2): 119-163, 1983.

BEIER, T.; MOMMSEN, H. Modified Mahalanobis filters for grouping pottery by chemical composition. **Archaeometry**, 36(2): 287-306, 1994.

BELFIORE, C.M.; DAY, P.M.; HEIN, A.; KILIKOGLU, V.; LA ROSA, V.; MAZZOLENI, P.; PEZZINO, A. Petrographic and chemical characterization of pottery production of the late minoan I kiln at Hagia Triada, Crete. **Archaeometry**, 49 (4): 621-653, 2007.

BENSIMON, Y.; DEROIDE, B.; CLAVEL, S. & ZANCHETTA, J. Electron spin resonance and dilatometric studies of ancient ceramics applied to the determination of firing temperature. **Japanese Journal of Applied Physics**, 37: 4367-4372, 1998.

BISHOP, R.L.; RANDS, G.R.; HALLEY, C. Ceramic compositional analysis in archaeological perspective. In: *Advances in Archaeological Method and Theory*. M. B. Shiffer (ed), 5: 275, New York, Academic Press, 1982.

BISHOP, R.L.; BLACKMAN, M.J. Instrumental neutron activation analysis of archaeological ceramics: scale and interpretation. **Accounts of Chemical Research**, 35 (8): 603-610, 2002.

BODE, P. Instrumental organizational aspects of a neutron activation analysis laboratory. Gelft University of Technology, Delft: The Netherlands, 1996.

CAVALHEIRO, P.J. *Exames Periciais Forenses para Pintura*. Dissertação (Mestrado) – Escola de Comunicações e Artes da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2005.

CENNINI, C. *El libro del Arte*. 1ª Ed. Madrid: Ediciones AKAL, S.A., 1988.

COOPER, H.K.; DUKE, M.J.M.; SIMONETTI, A.; CHEN, G. Trace element and Pb isotope provenance analyses of native copper in northwestern North America: results of a recent pilot study using INAA, ICP-MS, and LA-MC-ICP-MS. **Journal of Archaeological Science**, 35 (6): 1732-1747, 2008.

COSTIN, L.C. The use of ethnoarchaeology for the archaeological study of ceramic production. **Journal Archaeological Methods**, 7(4): 377-403, 2000.

DAMOUR, M. A. Sur la composition des Haches en pierre trouvées dans les monuments celtiques et chez les sauvages. **Comptes-rendus de l'Académie des Sciences LXI**, 61: 357-368, 1865.

DAVY, H. Experiments and observations on the colours used in paintings by the ancients. Philosophical. **Transactions of the Royal Society**, 105: 97, 1815.

DE SOETE, D.; GIJELS, R.; HOSTE, J. Neutron activation analysis. London: Wiley – Interscience, 1972.

DRAGONI, G. Communication, storia e tecnologie della comunicazione. Volume realizzato dall'Ufficio del Presidente del CNR Immagine e Attività Promozionali, Roma, 2002.

DRUC, I.C. Ceramic production in San Marcos Actopan, Puebla, Mexico. **Ancient Mesoamerica**, 11: 77-89, 2000.

EMELEUS, V. M. The technique of neutron activation analysis as applied to trace element determination in pottery and coins. **Archaeometry**, 1: 6-15, 1958.

FARABEE, W.C. Unpublished field notebooks. Vol 26. Philadelphia: University of Pennsylvania, Archives, University Museum, 1914-1915.

FELICÍSSIMO, M.P.; RODRIGUES, U.P.F.; PEIXOTO, J.L. SEM and EDS mapping as a tool for the study of additives in ancient ceramics from the South-west border of Pantanal, **Acta Microscopica**, Supl.A: 285-286, 2001.

FELICÍSSIMO, M.P.; PEIXOTO, J.L.; PIREAUX, J.J.; DEMORTIER, G.; RODRIGUES, U.P.F. Estudos arqueométricos de cerâmicas indígenas pré-coloniais das lagoas Castelo e Vermelha, localizadas no Pantanal Sul-Mato-Grossense. **Canindé**, 4: 325-368, 2004.

FOLGHERAITER, G. Rendi Conti dei Licei. In: *Reale Accademia Lincei Atti*. Vol. 5: 66-74, Roma, 1896.

FORTINA, C.; TURBANTI, I.M.; GRASSI, F. Glazed ceramic manufacturing in southern Tuscany (Italy): Evidence of technological continuity throughout the medieval period (10th-14th centuries). **Archaeometry**, 50: 30-47, 2008.

FURTADO, D. Análise Multivariada. Universidade Federal de lavras, 1996.

GILARDONI, A. X-rays in art: physics-techniques- applications. Gilardoni S.P.A., Italy, 1977.

GLASCOCK, M.D. Characterization of ceramics at MURR by NAA and Multivariate Statistics. In: *Chemical Characterization of Ceramic Paste in Archaeology*, Monographs in World Archaeology, H. NEFF, Prehistory Press, Section 1: 11, 1992.

GLASCOCK, M. D.; NEFF, H. Neutron activation analysis and provenance research in archaeology. **Measurement Science & Technology**, 14 (9): 1516-1526, 2003.

GLASCOCK, M.D.; NEFF, H.; VAUGHN, K.J. Instrumental neutron activation analysis and multivariate statistics for pottery provenance. **Hyperfine Interactions**, 154 (1-4): 95-105, 2004.

GLIOZZO, E.; TURBANTI, I.M. Black gloss pottery: production sites and technology in northern Etruria, part I: provenance studies. **Archaeometry**, 46 (2): 201-225, 2004.

GLIOZZO, E.; VIVACQUA, P.; MEMMI, I.T. Integrating archaeology, archaeometry and geology: local production technology and imports at Paola (Cosenza, Southern Italy). **Journal of Archaeological Science**, 35 (4): 1074-1089, 2008.

GOULART, E.P.; ALVES, M.A.; FERNANDES, S.C.G.; MUNITA, C.S.; PAIVA, R.P. Caracterização microestrutural e química de amostras de cerâmica pré-histórica do sítio Água Limpa, Monte alto, São Paulo. **Canindé**, 7: 187-196, 2006.

GRAVE, P; KEALHOFER, L; MARSH, B.; GATES, M.H. Using neutron activation analysis to identify scales of interaction at Kinet Hoyuk, Turkey. **Journal of archaeological Science**, 35 (7): 1974-1992, 2008.

GRUBBS, F.E. Sample criteria for testing outlying observations. **Annals of Mathematical Statistics**, 21: 27-28, 1950.

HAIR JUNIOR, J.F.; ANDERSON, R.E; TATHAM, R.L.; BLACK, C. Análise Multivariada de Dados. Bookman, Porto Alegre. 2005.

HARBOTTLE, G. Chemical characterization in archaeology. *In Contexts for Prehistoric Exchange*, eds. Ericson, J. E. and Earle, T. K., New York, Academic Press, 13-51, 1982.

HARBOTTLE, G. Neutron activation analysis in archaeological chemistry. **Topics in Current Chemistry**, 157: 57-91, 1990.

HEGMON, M. Advances in ceramic ethnoarchaeology. **Journal Archaeological Methods**, 7: 129-1237, 2000.

HEVESY, G.; LEVI, H. Kgl. Danske Videnskab. Selskab. Math. Phy. Medd. 14 (24), 1936.

IKEYA, M. New applications of electron spin resonance dating, dosimetry and microscopy. Singapore: World Scientific, 1993.

INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. Practical aspects of operating a neutron activation analysis laboratory, IAEA-TECDOC-564, Vienna, 1990.

JOLLIFFE, I.T.; JONES, B.; B. MORGAN, J.T. Identifying influential observations in hierarchical cluster analysis. **Journal of Applied Statistics**, 22(1): 61-80, 1995.

KALENTZIDOU, O. Discontinuing traditions: using historically informed ethnoarchaeology in the study of Evros ceramics. **Journal Archaeological Methods**, 7: 165-186, 2000.

KAUFMAN, L.; ROUSSEEUW, P.J. Finding groups in data: An introduction to cluster analysis. John Wiley & Sons, New Jersey, 1990.

KRZANOWSKI, W.J. A stopping rule for structure – preserving variable selection. **Statistics And Computing**, 6(1): 51-56, 1996.

LAET, S. *A arqueologia e a pré-história*, Coleção ciências sociais e humanas, Livraria Bertrand, Paris, 1976.

LAHANIER, C. Investigation scientifique des oeuvres d’art. Bilan et Perspectives. Conselho Internacional de Museus. Preprints, Los Angeles, 3-88, 1987.

LANDIM, P.M.B. Análise estatística de dados geológicos multivariados. Disponível em: <http://www.rc.unesp.br/igce/aplicada/textodi.html>. Último acesso: out/2008.

LATINI, R.M.; BELLIDO, A.V.; VASCONCELLOS, M.B.A. Classification of archaeological ceramics from the Brazilian Amazon basin. **Química Nova**, 24(6): 724-729, 2001.

LEI,Y.; FENG, S.L.; FENG, Q.; CHAI, Z.F. A provenance study of tang sancai from chinese tombs and relics by INAA. **Archaeometry**, 49(3): 483-494, 2007.

LEUTE, U. Archaeometry, an introduction to physical methods in archaeology and the history of art. Weinheim, New York, 1987.

LEYBOLD PHYSICS LEAFETS: Atomic and nuclear Physics. Electron spin resonance (ESR). Leybold Didactic GMBH, Germany, 2000.

LIN, J.W.; CHENG, H.S.; ZHANG, Z.Q.; BIN, Z.; FENG, S.L.; JIAN, S.; GAO, M.H.; DAN, Z. PIXE and INAA studies on ancient potteries from Guangfulin relies in Shanghai. **Progress in Natural Science**, 17: 1348-1356, 2007.

MAMANI, N.F.C. *Propriedades de termoluminescência, de ressonância paramagnética eletrônica e de centros de cor de diopsídio*. Tese (Doutorado) – Instituto de Física da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2007.

MANCIA, R. *L'esame scientifico delle opera d'arte e il loro restauro*. Ulrico Hoepli, Milano, 1944.

MARENGO, E.; ACETO, M.; ROBOTTI, E.; LIPAROTA, M.C.; BOBBA, M.; PANTO, G. Archaeometric characterization of ancient pottery belonging to the archaeological site of Novalesa Abbey (Piedmont, Italy) by ICP-MS and spectroscopic techniques coupled to multivariate statistical tools. **Analytica Chemical Acta**, 537(1-2): 359-375, 2005.

MCCABE, G.P. Principal variables. **Technometrics**, 26(2): 137-144, 1984.

MEGGERS, B.J. Environmental Limitation of the Development of Culture. **American Anthropologist**, 56: 801-824, 1954.

MEGGERS, B.J.; EVANS, C. Archaeological Investigations at the Mouth of the Amazon. Bureau of American Ethnology Bulletin. Vol. 167. Washington, D.C., Government Printing Office, 1957.

MUNITA, C.S.; PAIVA, R.P.; ALVES, M.A.; OLIVEIRA, P.M.S.; MOMOSE, E.F. Contribution of neutron activation analysis to archaeological studies. **Journal of Trace and Microprobe Techniques**, 18(3): 381-387, 2000.

MUNITA, C.S.; PAIVA, R.P.; ALVES, M.A.; OLIVEIRA, P.M.S.; MOMOSE, E.F. Provenance study of archaeological ceramic. **Journal of Trace and Microprobe Techniques**, 21(4): 697-706, 2003.

MUNITA, C.S.; NASCIMENTO, A.; SCHREIBER, S.B.; LUNA, S.; OLIVEIRA, P.M.S. Chemical study of some ceramics from Brazilian Northeast. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, 259(2): 305-309, 2004a.

MUNITA C.S. Neutron activation analysis applied to archaeological problems. *In: Analytical Applications of Nuclear Techniques*. M. Rossbach (ed), IAEA, 165-170, 2004b.

MUNITA, C.S. Contribuição da análise por ativação com nêutrons a estudos arqueométricos: estudo de caso. **Canindé**, 6: 159-181, 2005a.

MUNITA C.S.; SILVA, M.A.; SILVA, S.A.; OLIVEIRA, P.M.S. Archaeometric study of clay deposits from the indigenous land of the Asurini do Xingu. **Instrumentation Science and Technology**, 33: 169-181, 2005b.

NYARKO, B.J.B.; BREDWA-MENSAH, Y.; SERFOR-ARMAH, Y.; DAMPAREB, S.B.; AKAHOB, E.H.K.; OSAEB, S.; PERBIC, A.; CHATTA, A. Investigation of trace elements in ancient pottery from Jenini, Brong Ahafo region, Ghana by INAA and Compton suppression spectrometry. **Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section B-Beam Interactions with Materials and Atoms**, 263(1): 196-203, 2007.

OLIVEIRA, P.F.S.; MUNITA C.S. Influência 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, 545-550, 2003.

PENNY, K.I. Appropriate critical values when testing for a single multivariate outlier by using the Mahalanobis distance. **Applied Statistical**, 35:153-162, 1987.

PERLMAN, I.; ASARO, F. *Science and Archaeology*. London: RH Brill, 1971.

POLLARD, A.M.; BATT, C.M.; STERN, B.; YONG, S.M.M. *Analytical chemistry in archaeology*. Cambridge University Press, New York, 2007.

POLLARD, A.M. Archaeometry 50th anniversary issue editorial. **Archaeometry**, 50 (2): 191-193, 2008.

ROCCA, R.R. *Estudo comparativo entre as propriedades dos centros luminescentes e paramagnéticos da antigorita e da lizardita do grupo da serpentina: $Mg_3[Si_2O_5](OH)_4$* .

Dissertação (Mestrado) – Instituto de Física da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2008.

ROSADO, A. História da Arte Técnica e Arqueometria: uma contribuição no processo de autenticação de obras de arte. In: *19&20 - A revista eletrônica de DezenoveVinte*. Vol:III, 2, 2008. Disponível em: http://www.dezenovevinte.net/obras/obras_arqueometria.htm. Último acesso: Out/2008.

ROOSEVELT, A.C. Moundbuilders of the Amazon: Geophysical Archaeology on Marajo Island, Brazil. Academic Press, San Diego, 1991.

SANCHEZ, J.S.; MOSQUERA, D.F.; FENOLLOS, J.L.M. TL and OSL dating of sediment and pottery from two Syrian archaeological sites. **Geochronometria**, 31: 21-29, 2008.

SANTOS, A.B. *Estudo preliminar de RPE em banda-K de esmalte dental e hidroxiapatita sintética irradiados*. Dissertação (Mestrado) – Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2002.

SANTOS, J.O. *Estudos Arqueométricos de sítios arqueológicos do baixo São Francisco*. Tese (Doutorado) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2007.

SCARLETT, T.J.; SPEAKMAN, R.J.; GLASCOCK, M.D. Pottery in the Mormon economy: An historical, archaeological, and archaeometric study. **Historical Archaeology**, 41: 72-97, 2007.

SCHAAN, D.P. A Linguagem Iconográfica da Cerâmica Marajoara. Um Estudo da Arte Pré-Histórica na Ilha do Marajó, Brasil (400-1300A.D.). Coleção Arqueologia N. 3. EDIPUCRS, Porto Alegre, 1997.

SCHAAN, D.P. Into the labyrinths of Marajoara pottery: status and cultural identity in an Amazonian complex society. In *The unknown Amazon: Nature in culture in ancient Brazil*.

Editado por C. McEwan, C. Barreto, e E. G. Neves, 108-133. London: British Museum Press, 2001.

SCHAAN, D.P. De tesos e igaçabas, de índios e portugueses: arqueologia e história da Ilha de Marajó. *Exposição de cerâmica Marajoara do Museu do Forte do Castelo*. Belém, PA, 2002.

SCHAAN, D.P. A Ceramista, seu Pote e sua Tanga: Identidade e Significado em uma Comunidade Marajoara. *Paper presented at the XII Congresso da Sociedade de Arqueologia Brasileira*, 21-25 de Setembro, São Paulo, 2003.

SCHAAN, D.P. *The Camutins Chieftdom: rise and development of social complexity on Marajo Island, Brazilian Amazon*. Ph.D. Thesis. University of Pittsburgh, USA, 2004a.

SCHAAN, D.P. SILVA, W.F.V. O povo das águas e sua expansão territorial: uma abordagem regional de sociedades pré-coloniais na Ilha de Marajó. **Revista de Arqueologia**, 17: 13-32, 2004b.

SCHAAN, D.P. Cultura Marajoara. Rio, SENAC, 2009, no prelo.

SCHUCHARDT, W.H. *Arqueologia*. Editora Meridiano, Enciclopédia Meridiano /Fischer, Lisboa, 1972.

STANJET, H.; HAUSLER, W. Basics of x-ray diffraction. **Hyperfine**, 154: 107-119, 2004.

SULLASI, H.S.L. *Centros de cor, centros paramagnéticos e centros de luminescência dependentes de defeitos em zirconita*. Tese (Doutorado) – Instituto de Física da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2005.

TORRES, S.R.; CALLIGARO, T; TENORIO, D.; REYES, J.M. Characterization of archaeological obsidians from Lagartero, Chiapas Mexico by PIXE. **Journal of Archaeological Science**, 35 (12): 3168-3171, 2008.

TOYOTA, R.G.; MUNITA, C.S.; NEVES, E.G.; DEMARTINI, C.C. Estudo preliminar do efeito do tempero na cerâmica Marajoara. **Canindé**, 11: 55-64, 2008.

VALESCO, T.; RUVALCABA, J.L.; TORNER, L.; COMBIARI, A.; IBARRA, O. In situ study of ancient chorus books from the Maxima city cathedral by X-Ray Fluorescence. *36th International Symposium on Archaeometry*. 2-6 May, Quebec City, Canada, 2006.

VINAGRE FILHO, U.M.; LATINI, R.M.; BELLIDO, A.V.B.; BUARQUE, A.; BORGES, A.M. Ancient ceramic analysis by activation in association with multivariate methods. **Brazilian Journal of Physics**, 35(3): 779-781, 2005.

WAGNER, F.E.; KYEK, A. Mossbauer spectroscopy in archaeology: introduction and experimental consideration. **Hyperfine Interactions**, 154: 5-33, 2004.

WILKS, S.S. Multivariate statistical outliers. **Sankhya**, 25: 407-426, 1963.

ZHU, J.; SHAN, J.; QIU, P.; QIN, Y.; WANG, C.; HE, D.; SUN, B.; TONG, P.; WU, S. The multivariate statistical analysis and XRD analysis of pottery at Xigongqiao site. **Journal of Archaeological Science**, 31: 1685-1691, 2004.

ZINDOVIC, N.D.; DAMJANOVIC, L.S.; HOLCLAJTNER-ANTUNOVIC, I.D.; MIOC, U.B.; BAJUK-BOGDANOVIC, D. Investigation of medieval ceramics from Ras by physicochemical methods. **Hemijaska Industrija**, 62 (3): 138-142, 2008.

ZULLA, M.F.; GOMEZ, M.P.; BARBA, A.; ORDUNA, M. Chemical characterization of geological raw materials used in traditional ceramics. **Geostandards and Geoanalytical Research**, 28 (2): 203-212, 2004.

Sites consultados:

<http://www.uni-koeln.de/~al001/scollar.html> Último acesso: nov/2008.

www.arqueologyc.hpg.ig.com.br Último acesso: jan/2008.

www.marajoara.com Último acesso: jan/2008.