
ESTUDOS ARQUEOMÉTRICOS DE CERÂMICAS SUL-AMERICANAS

¹Patricia R. Carvalho, ¹Casimiro S. Munit

¹Centro do Reator Nuclear de Pesquisa, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares,
Comissão Nacional de Energia Nuclear - São Paulo – SP, Brasil.

patricia.ramos.carvalho@gmail.com

Resumo

OAs análises realizadas neste trabalho têm como objetivo contribuir com a discussão sobre os materiais utilizados na fabricação, a tecnologia de produção e a idade de objetos cerâmicos de antigas civilizações sul-americanas. Para isso, quarenta e seis fragmentos de cerâmica de cinco sítios arqueológicos de Cusco, Peru, foram analisados utilizando INAA para determinar a fração de massa de 20 elementos químicos (Na, K, La, Nd, Sm, Yb, Lu, U, Sc, Cr, Fe, Co, Rb, Cs, Ce, Eu, Tb, Hf, Ta e Th). Três métodos estatísticos multivariados, análise de agrupamentos, análise discriminante e gráfico bivariado, foram aplicados no conjunto de dados. Pela análise de agrupamentos encontraram-se três grupos de amostras de composição química similar, os quais, por meio da análise discriminante e do gráfico bivariado, foi possível confirmar que foram classificados corretamente. Os resultados mostram que as amostras foram fabricadas com 3 diferentes fontes de matéria-prima. O estudo da datação por TL mostrou que os três grupos de amostras estão de acordo com os três períodos do Império Inca. Ademais, o estudo da temperatura de queima realizada pela EPR mostrou que era inferior a 600 °C.

Palavras-chaves: Cerâmica; Inca; INAA; TL; EPR.

Abstract

The analyzes carried out in this work have the purpose to contribute with the discussion about the materials used in manufacturing, the technology of production and determining the age of ceramic objects. All these studies have the intention to finding the relationship with existing archaeological data. Forty-six ceramic fragments from five archaeological sites from Cusco, Peru, were analyzed using INAA to determine the mass fraction of 20 chemical elements (Na, K, La, Nd, Sm, Yb, Lu, U, Sc, Cr, Fe, Co, Rb, Cs, Ce, Eu, Tb, Hf, Ta, and Th). Three multivariate statistical methods, cluster, discriminant analysis and bivariate graph, were performed on the data set. By cluster analysis three chemical groups were found. By means of discriminant analysis and bivariate graph confirmed that the ceramics groups were correctly classified. The results show that the samples were manufactured using different source of raw material. The TL dating study showed that the three groups of samples are in agreement with the three periods of the Inca Empire. The study of the firing temperature carried out by EPR, showed that was less than 600 oC..

Keywords: pottery; Inca; INAA; TL; EPR.

1. Introdução

A Arqueologia tem como objetivo central a reconstrução da cultura e história das sociedades passadas através do entendimento de grupos humanos e suas relações, por meio de sua cultura material, ou registro arqueológico (JONES, 2004).

Com o intuito de melhor compreender as sociedades e as formas de organização humana antigas, atualmente, diversas técnicas são empregadas no estudo de materiais arqueológicos. O que, por sua vez, tem possibilitado o estudo dessas evidências de forma interdisciplinar.

Essa abordagem interdisciplinar contribuiu para a composição do campo de estudos denominado de Arqueometria, que pode ser definido como a união das ciências exatas à Arqueologia (JONES, 2004; PAVIA, 2006). Ou seja, este termo envolve a aplicação de todas as ciências experimentais, naturais e tecnológicas para o conhecimento e caracterização dos objetos de valor arqueológico.

E, no que se refere às ciências experimentais, a Química vem contribuído na Arqueometria através das técnicas de caracterização físico-química, que são frequentemente empregadas na abordagem de questões referentes à origem da matéria-prima, tecnologia de fabricação de objetos e existência de interconexões entre grupos humanos (PAVIA, 2006).

Os objetos que têm sido o foco de estudos Arqueométricos são as cerâmicas, devido ao fato de serem encontradas com frequência nos sítios arqueológicos, por serem duráveis e resistentes às variações climáticas.

As cerâmicas são formadas por rochas sedimentares, cujo principal componente é a argila, isto é, alumínio silicatos de composição indefinida. Entretanto, são os elementos traços (menores 0,1%) cuja presença na argila é “acidental”, os que normalmente proporcionam a melhor informação para estudos arqueométricos. Uma vez que, considera-se estatisticamente improvável que a concentração dos vários elementos traços da argila de uma determinada localidade seja similar com a argila de outras localidades.

Para a determinação da composição química dos fragmentos cerâmicos são utilizadas diversas técnicas analíticas capazes de determinar elementos químicos inorgânicos ao nível de traços. Entre os métodos existentes, destaca-se o método não destrutivo da análise por ativação com nêutrons instrumental

(INAA), por apresentar várias vantagens (GLASCOCK, 2004).

Devido à determinação quantitativa de vários elementos, se faz necessário utilizar métodos estatísticos multivariados para agrupar as amostras por sua composição química, de forma que os grupos formados tenham algum significado arqueológico e/ou geoquímico capaz de contribuir com os aspectos referentes a uma cultura pré-histórica (HAZENFRATZ, 2014; MUNITA, BARROSO & OLIVEIRA, 2013).

Além da caracterização química, os estudos de datação, no ramo da Arqueometria, permite contextualizar os vestígios arqueológicos em seu espaço temporal. Atualmente existem diversos métodos aplicáveis para essa finalidade, contudo, destacam-se os baseados em danos causados por radiação (SALLUN et. Al., 2007).

Dentre os métodos que utilizam este princípio estão os de termoluminescência (TL) e ressonância paramagnética eletrônica (EPR) (ROCCA, 2012).

1.1 Características das cerâmicas Inca e área de estudos

O Império Inca foi um Estado-nação que existiu na América do Sul no período de 1200 d.C. até o contato com os conquistadores espanhóis, em 1533 d.C. Em sua extensão máxima, incluía regiões do Equador, Colômbia, Peru, Bolívia, Argentina e Chile.

Os Incas eram uma família que inicialmente governou um pequeno reino situado nas montanhas do Peru, e que foi expandindo as fronteiras de seu império. Com essa expansão, ocorreu a incorporação de centenas de grupos étnicos, culturais e linguísticos. O que, por sua vez acarretou em uma civilização com uma cultura que se destaca em diversos aspectos, como por exemplo, na arquitetura, agricultura, religião e artesanato.

No que se refere à herança cultural deixada por essa civilização, os artefatos cerâmicos, por possuírem alta resistência às intempéries são excelentes indicadores da ocupação desse império em uma dada zona arqueológica.

A cerâmica Inca é caracterizada pela produção em massa, tendo encontrado evidência do uso de um grande número de moldes o que permitiu transmitir uma produção altamente padronizada. As cerâmicas são caracterizadas pelo uso intensivo de

diferentes tons de vermelho, marrom e sépia e, também, mostram desenhos geométricos. As cerâmicas geralmente eram utilizadas para armazenar bebidas e alimentos que eram oferecidos aos deuses, mas há relatos de que foram feitas também como uma necessidade para a viagem dos mortos.

Além das cerâmicas Incas possuem vários aspectos macroscópicos, como decoração, cor, forma e função, que as tornam características e indicadores culturais e cronológicos, suas características microscópicas, como composição química elementar, podem ser utilizadas na abordagem de problemas referentes à sua origem.

Neste trabalho, realizou-se a caracterização química de 46 amostras de fragmentos cerâmicos, pertencentes a cinco sítios arqueológicos da região de Cusco, Peru, todos os sítios estão localizados em regiões onde há estudos mostrando a existência da antiga ocupação do Império Inca. Os sítios estudados foram:

- Batan Urqu Waro – O sítio está a 40 km da cidade de Cusco, ocupando uma área superficial de 106,28 km². Neste sítio foi encontrada uma cronoestratigrafia a partir de 700 anos a.C até a ocupação colonial. Durante a época dos Incas foi construída uma vila no topo da colina, onde as amostras foram coletadas.

- Quenqo Pas - O sítio Quenqo Pas está localizado no que hoje é conhecido como o Monte Socorro, no nordeste da cidade de Cusco e cobre uma área superficial que ultrapassa os 3500 m². O sítio faz parte do Parque Arqueológico de Sacsayhuaman.

- Ollanta Urubumba – O sítio de Ollanta Urubumba está localizado a 60 km ao nordeste da cidade de Cusco. Ollantaytambo foi uma cidade Inca, conquistada pelo Inca Pachacutec quem construiu um centro cerimonial.

- Qotaqalle San Sebastian - O sítio Qotaqalle San Sebastian está localizado no distrito de San Sebastian, a 4 km ao sul da cidade de Cusco.

- Quiscapata San Cristobal – O sítio arqueológico Quiscapata San Cristobal localizado na ladeira do Cerro San Cristóbal, especificamente no bairro de San Cristóbal da cidade de Cusco.

O propósito do trabalho consiste em contribuir com a discussão sobre a dinâmica de ocupa-

ção das sociedades que habitaram a região, modos de vida e desenvolvimento tecnológico. Para isso, os resultados obtidos nas análises foram interpretados por métodos estatísticos multivariados como análise de agrupamentos, análise discriminante e gráfico bivariado para verificar a existência de relação de similaridade/dissimilaridade entre as cerâmicas.

2. Parte experimental

Nesta seção, são apresentados os resultados experimentais das técnicas analíticas utilizadas neste trabalho.

2.1 Determinação elementar por Análise por Ativação com Nêutrons Instrumental (INAA)

O método de INAA consiste em submeter a amostra a ser analisada a um fluxo de partículas ativadoras, os nêutrons, onde irá ocorrer a formação de isótopos radioativos por meio de reações nucleares.

Quando um nêutron interage com um núcleo alvo, um núcleo composto é formado em estado excitado. O núcleo composto quase imediatamente irá de-excitar para uma configuração mais estável através da emissão de um ou mais raios gama pronto característicos, com taxa de decaimento governada pela meia-vida ($T_{1/2}$) própria do radioisótopo.

O método de INAA depende da medida das características dos raios gama para a determinação qualitativa e quantitativa dos elementos presentes nas amostras (VALLINOTO, 2013).

2.1.1 Preparação das amostras e procedimento analítico

Os fragmentos cerâmicos foram, inicialmente, lavados com água Milli-Q. Em seguida, a superfície externa da cerâmica foi eliminada com lima rotativa de carbeto de tungstênio, adaptada a uma furadeira com velocidade variável, a fim de se evitar qualquer contaminação. Cerca de 500 mg de amostra, na forma de pó, foram obtidos fazendo-se pequenos orifícios na parte interna do fragmento. Esse pó, então, foi seco em estufa a 104°C por 24 horas e armazenado em dessecador.

Para análise, aproximadamente 100 mg de cada amostra de cerâmica foram pesadas em invólucros de polietileno e seladas utilizando um selapack. Esses invólucros foram envoltos em papel alumínio.

Uma série de seis amostras, juntamente com 100 mg dos materiais de referência Constituent Elements in Coal Fly Ash – Standard Reference Material (NIST - SRM 1633b) utilizado como comparador e o Trace Elements in Soil (IAEA Soil – 7) utilizado como controle de qualidade, foram acondicionadas em um cilindro de alumínio e irradiadas por oito horas no Reator IEA – R1 do IPEN – CNEN/SP, sob um fluxo de nêutrons térmicos da ordem de $10^{12} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$.

Foram realizadas duas medidas, sendo determinados, após sete dias de decaimento K, La, Lu, Na, Nd, Sm, U e Yb e após 25-30 dias de decaimento, Ce, Co, Cr, Cs, Eu, Fe, Hf, Rb, Sc, Ta, Tb e Th (MUNITA, 2005).

2.2 Datação por Termoluminescência (TL)

Denomina-se termoluminescência (TL) o fenômeno da emissão de luz observado em cristais iônicos, quando estes são aquecidos após prévia absorção de energia da radiação.

O método de datação por TL está baseado na interação das radiações com a matéria, e fundamenta-se no fato de que as idades dos materiais a serem datados podem ser calculadas pelas medidas das concentrações de defeitos induzidos nos materiais por radiações ionizantes do ambiente deposicional (AZEVEDO, 2011).

Quando o cristal é exposto à radiação ionizante, os elétrons que se encontram na banda de valência adquirem energia para migrarem para a banda de condução, ocasionando a formação de uma lacuna. Caso o cristal não seja estimulado, os elétrons e lacunas armadilhados não receberão energia suficiente para serem desarmadilhados e permanecerão nesse estado, por cerca de milhares de anos. No entanto, quando uma energia é fornecida ao cristal, os elétrons armadilhados são excitados à banda de condução, podendo ser recapturados pelas armadilhas, retornar a banda de valência, ou então, vir a se recombinar com lacunas, ocorrendo a emissão de luz, nessa última situação (AZEVEDO, 2011).

Para a realização da datação por TL se faz necessário determinar a dose acumulada, D_{ac} , e a dose anual, D_a , do local onde foi encontrada.

A D_{ac} é determinada por meio da curva de calibração que relaciona a intensidade de luz emitida pelos cristais com a dose de radiação absorvida, onde estima-se o valor da D_{ac} extrapolando na curva até a abscisa no gráfico (ROCCA, 2012).

A taxa de D_a é encontrada em valores tabelados, utilizando como referência as concentrações de U, Th e K, determinadas por INAA, e informações como a altitude, longitude e profundidade, na qual a amostra foi encontrada quando foram coletas (ALTKEN, 1985).

Dessa forma, a idade da amostra é calculada pela razão entre a D_{ac} e a D_a

2.2.1 Preparação da amostra e procedimento analítico

A preparação da amostra consiste, basicamente, em lixar a camada superficial da cerâmica para remover as impurezas e eliminar a fração da amostra que esteve exposta à luz branca. A seguir, o fragmento é cuidadosamente pulverizado em um almofariz de ágata. Posteriormente, peneira-se o pó para obter uma granulometria de 80 mesh.

O pó, a seguir, é submetido ao seguinte tratamento químico.

Inicialmente, em um béquer de teflon, adicionam-se 15 mL de H_2O_2 30 %, que é deixado em repouso por 3 horas, com o objetivo de eliminar toda a matéria orgânica presente na amostra. Posteriormente, lava-se o material com água Milli-Q a fim de retirar todo o peróxido de hidrogênio por meio de processo de decantação.

Em seguida, transfere-se a amostra para um béquer de teflon e adicionam-se 15 mL de HF 10 %. O béquer permanece em repouso por 45 minutos. A adição do ácido fluorídrico tem como objetivo eliminar os carbonetos presentes na amostra e retirar uma fina camada da superfície do quartzo para eliminar toda a radiação α incidente no quartzo.

O procedimento de enxágüe com água Milli-Q deve ser repetido até eliminação do ácido. Na terceira etapa, adicionam-se 15 mL de HCl 10 % mantendo-o em repouso por 1 hora. Desta forma, eliminam-se os fluoretos formados pela reação da amostra com o HF. Por fim, lava-se, novamente, a amostra com água Milli-Q até a eliminação de todo o ácido e a limpeza total da amostra. Finalmente, seca-se em estufa a 104 °C durante 30 minutos e, posteriormente, submete-se à separação magnética, usando ímã de Nd, para remover todo o material magnético presente.

Vale ressaltar que todo o procedimento de preparação das amostras foi realizado em uma sala escura, iluminada, apenas, com lâmpada vermelha,

para evitar a perda do sinal TL natural das amostras. A seguir, os cristais de quartzo foram irradiados com radiação de uma fonte de ^{60}Co e as medidas de TL foram realizadas em um leitor automático tipo Day-break modelo 1100 Automatic TL System, fabricado por Systems Inc.

2.3 Determinação da estrutura cristalina por Difração de Raio X (DRX)

O método de DRX corresponde a uma técnica de caracterização microestrutural de materiais cristalinos. Os raios X ao atingirem um material são espalhados pela matéria sem perda de energia no processo de colisão. A condição para que ocorra a difração é que as ondas dos raios X, após o espalhamento, apresentem relações de fase entre os espalhamentos tornando-se periódicas e que os efeitos de difração dos raios X possam ser observados em vários ângulos, o que depende das características de cada substância. Sendo assim, é possível identificar compostos cristalinos a partir da difração de raios X.

2.3.1 Preparação das amostras e procedimento analítico

Para a preparação das amostras, uma porção de aproximadamente 100 mg dos cristais obtidos para a datação por TL, foram separados para as medidas de difração de raios X. O pó, com diâmetro de 100 mesh, foi colocado no centro do porta amostra de vidro, de modo a facilitar a difração do feixe de raios X.

As medidas de DRX foram realizadas em um difratômetro de raios X. Os raios X utilizados nas medidas foram os provenientes da banda $K\alpha$ do cobre, que possuem comprimentos de onda (λ) de 1,5418 Å.

2.4 Determinação da temperatura de queima por Ressonância Paramagnética Eletrônica (EPR)

A técnica de EPR trata-se de um processo físico envolvendo a medida da absorção de radiação de microondas por espécies paramagnéticas, ou seja, materiais com elétrons desemparelhados (SULLASSI, 2005).

Esses materiais apresentam spins com direções aleatórias na ausência de um campo magnético externo. Na presença de um campo magnético externo os spins alinham-se na direção do campo com um sentido preferencial, podendo ter o mesmo sentido ou sentido oposto ao campo magnético aplicado, e essas duas situações são energeticamente diferentes, possibilitando a mudança de um estado para outro, pela absorção ou perda de energia (SULLASSI, 2005).

A EPR é a medida da quantidade de energia necessária para inverter a direção do spin desemparelhado (IKEYA, 1993; ROCCA, 2012).

Uma importante aplicação da EPR está relacionada à identificação da temperatura de queima de materiais cerâmicos. Nesses estudos, as espécies responsáveis pelo sinal de EPR são, principalmente, íons de alto spin Fe^{3+} .

A temperatura de queima foi determinada seguindo o princípio de que o fator de separação espectral (g), no espectro de EPR, sofre uma mudança assim que a simetria do sítio de Fe^{3+} se altera ao atingir a temperatura em que o material foi queimado no passado.

Estes íons estão, provavelmente, em posições intersticiais da rede cristalina dos grãos de quartzo (ou outro tipo de cristal, como o feldspato). 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 , sofra uma variação (BENSIMON et. al., 1998; FELICÍSSIMO et. al., 2004). A temperatura ou faixa de temperatura em que isso ocorre é a temperatura na qual o material cerâmico foi queimado.

2.4.1 Preparação das amostras e procedimento analítico

Inicialmente trituram-se os fragmentos cerâmicos em almofariz de ágata. Em seguida, peneiraram-se o pó das amostras para obter grãos de forma homogênea e com granulometria de 200 mesh e, separaram-se 11 alíquotas para cada amostra.

As alíquotas foram posteriormente transferidas para cadinhos de porcelana para queima em mufla a partir de 400 °C, em incrementos de 50 °C, até 850 °C, por 30 min. Assim, foram submetidas à EPR nove alíquotas queimadas e uma "natural" (não queimada) para cada amostra. A taxa de aquecimento foi de 10 °C.min⁻¹.

O sistema de medição utilizado foi um espectrômetro de EPR, com os seguintes parâmetros: amplitude de 1 G, frequência de modulação de 100 kHz, potência de 1 mW e intervalo de varredura de 500 a 6500 gauss (BENSIMON et. al, 1998).

3. Resultados e discussão

Em estudos de determinação de elementos químicos em níveis micro e traço é necessário que se tenha um controle de qualidade do método analítico de análise, de forma a minimizar possíveis interferências analíticas nos resultados e, conseqüentemente na interpretação do ponto de vista arqueológico.

Para isso, realizou-se a determinação das frações de massa de Na, K, La, Nd, Sm, Yb, Lu, U, Sc, Cr, Fe, Co, Rb, Cs, Ce, Eu, Tb, Hf, Ta e Th em 18 amostras do material de referência IAEA Soil-7 da Agência Internacional de Energia Atômica. Os valores encontrados, listados na Tabela 1, foram estatisticamente estudados e comparados com os valores certificados.

Os estudos estatísticos realizados visaram estudar a homogeneidade do conjunto de dados, ou seja, visaram avaliar a existência de valores considerados discrepantes. Dentre os vários critérios utilizados para verificar a existência de valores discrepantes, nesse projeto foi utilizado o teste do escore Z modificado.

Para isso, primeiramente calculou-se a mediana de um conjunto de dados e, em seguida, deter-

$$\text{Desvio absoluto} = |X_i - X_m| \quad \text{Equação 1}$$

minaram-se os valores dos desvios absolutos, definido por:

onde, X_i é o valor da concentração elementar e X_m a mediana do conjunto de dados.

Com os valores dos desvios absolutos calculados, determinou-se a mediana dos desvios absolutos, MAD. E, por fim, calculou-se os valores de Z

$$M_i = \frac{0,6745 (x_i - x_m)}{MAD} \quad \text{Equação 2}$$

modificado para cada observação, onde este valor é representado por:

Consideraram-se como outliers valores de $|M_i| > 3,5$.

Na Tabela 1, são apresentadas as médias das frações de massa, junto com o desvio-padrão e o desvio-padrão relativo (DPR), calculados após a eliminação de dados discrepantes, para Na, K, La, Nd, Sm, Yb, Lu, U, Sc, Cr, Fe, Co, Rb, Cs, Ce, Eu, Tb, Hf, Ta

e Th, juntamente com o valor certificado e o valor encontrado por quatro autores (ABUGASSA et. al, 2007; BALLA, MOLNÁR & KÓRÓS, 2004; BOUNOUIRA et. al., 2008; (HAMIDATOU, DEKAR & BOUKARI, 2012).

Pode-se observar que o DPR para a maioria dos elementos foi em torno de 10% ou menor. Esta precisão é considerada, por vários autores, adequada na escolha dos elementos químicos para estudos de caracterização química de objetos arqueológicos, usando métodos estatísticos multivariados (BISHOP et. al., 1990).

O Co e Ta, embora tenham apresentado DPR $\leq 10\%$, foram eliminados da base de dados, porque existem evidências da contaminação da broca de carboneto de tungstênio durante a preparação das amostras (RIBEIRO, 2013).

Além disso, a determinação de Zn não é confiável como consequência da interferência no espectro de raios gama do pico do ^{46}Sc . E, embora La, Cr, Ce e Th apresentem uma boa precisão, não são elementos confiáveis para serem inseridos na base de dados por apresentarem uma grande dispersão nas frações de massa naturais dessas cerâmicas.

Tabela 1. Resultados para o material de referência IAEA–Soil 7, valores em ppm a não ser quando indicado

Assim sendo, selecionaram-se os elementos Sm, Yb, Sc, Fe, Cs, Eu e Hf para serem utilizados na interpretação dos dados por meio da análise multivariada.

As 46 amostras dos 5 sítios foram submetidas análise de conglomerados, análise discriminante e gráfico bivariado (DELL STATISTICA, 2015).

Inicialmente as concentrações elementares foram transformadas em logaritmo base 10 para compensar a diferença de magnitude entre elementos que são determinados em porcentagem e em nível de traços. Por outro lado, essa transformação faz que os dados tenham uma transformação normal, tendendo a estabilizar as variâncias das variáveis, o que vai resultar, aproximadamente, em igual peso nas análises estatísticas multivariadas.

Elemento	Média ± DP	DPR (%)	Valor Certificado	Média ± DP (ABUGASSA et. al, 2007)	Média ± DP (BALLA, MOLNAR & KÖRÖS, 2004)	Média ± DP (BOUNOUIRA et. al, 2008)	Média ± DP (HAMIDATOU, DEKAR & BOUKARI, 2012)
Na (%)	0,23 ± 0,05	2,12	0,24*	0,25 ± 0,01	0,20 ± 0,06	0,23 ± 0,01	0,22 ± 0,01
K (%)	1,28 ± 0,10	7,98	1,21*	1,22 ± 0,07	-----	1,20 ± 0,12	-----
La	30,20 ± 1,27	4,14	28,00 ± 1,01	28,70 ± 1,10	31,00 ± 0,71	27,00 ± 1,00	25,70 ± 0,70
Nd	23,16 ± 3,53	15,27	30,00 ± 5,00	24,00 ± 2,00	-----	24,00 ± 3,00	29,00 ± 11,3
Sm	5,53 ± 0,22	4,05	5,10 ± 0,35	-----	5,30 ± 3,00	4,60 ± 0,20	4,84 ± 0,20
Yb	2,27 ± 0,17	7,34	2,4 ± 0,36	2,46 ± 0,10	-----	2,30 ± 0,20	2,29 ± 0,11
Lu	0,40 ± 0,05	13,94	0,30*	-----	-----	0,30 ± 0,02	0,29 ± 0,01
U	2,51 ± 0,61	24,40	2,6 ± 0,55	2,70 ± 0,10	2,30 ± 0,80	2,40 ± 0,80	2,63 ± 0,15
Sc	8,58 ± 0,20	2,33	8,3 ± 0,12	-----	10,90 ± 0,05	8,50 ± 0,30	8,47 ± 0,12
Cr	66,57 ± 0,48	6,86	60,00 ± 12,60	61,00 ± 2,40	61,0 ± 1,50	69,00 ± 3,00	-----
Fe (%)	2,57 ± 0,06	2,52	2,57*	2,53 ± 0,08	2,60 ± 0,20	2,60 ± 0,10	2,69 ± 0,08
Co	9,04 ± 0,43	4,72	8,90 ± 0,85	8,40 ± 0,30	9,20 ± 0,40	8,50 ± 0,30	8,67 ± 0,38
Rb	55,61 ± 12,84	23,09	51,00 ± 4,49	51,30 ± 2,90	-----	53,00 ± 4,00	48,00 ± 5,50
Cs	5,74 ± 0,43	7,44	5,40 ± 0,70	5,40 ± 0,33	7,10 ± 2,00	5,40 ± 0,20	5,43 ± 0,21
Ce	59,57 ± 3,74	6,28	61,00 ± 6,71	61,00 ± 0,90	62,60 ± 1,80	58,00 ± 2,00	61,00 ± 1,00
Eu	1,06 ± 0,07	6,96	1,00 ± 0,20	1,00 ± 0,10	1,00 ± 0,10	0,90 ± 0,06	0,94 ± 0,09
Tb	0,84 ± 0,16	19,67	0,60 ± 0,20	0,60 ± 0,03	-----	0,60 ± 0,07	0,67 ± 0,07
Hf	5,05 ± 0,38	7,53	5,10 ± 0,35	5,20 ± 0,40	5,30 ± 1,30	4,90 ± 0,30	5,13 ± 0,47
Ta	0,80 ± 0,15	19,16	0,80 ± 0,20	0,73 ± 0,08	0,80 ± 0,20	0,80 ± 0,10	0,96 ± 0,08
Th	8,20 ± 0,44	5,39	8,20 ± 1,07	8,20 ± 0,30	7,90 ± 0,20	8,10 ± 0,40	8,07 ± 0,47

* valores não certificados

DP = desvio padrão, DPR = desvio padrão relativo.

Assim sendo, selecionaram-se os elementos Sm, Yb, Sc, Fe, Cs, Eu e Hf para serem utilizados na interpretação dos dados por meio da análise multivariada.

As 46 amostras dos 5 sítios foram submetidas análise de conglomerados, análise discriminante e gráfico bivariado (DELL STATISTICA, 2015).

Inicialmente as concentrações elementares foram transformadas em logaritmo base 10 para compensar a diferença de magnitude entre elementos que são determinados em porcentagem e em nível de traços. Por outro lado, essa transformação faz que os dados tenham uma transformação normal, tendendo a estabilizar as variâncias das variáveis, o que vai resultar, aproximadamente, em igual peso nas análises estatísticas multivariadas.

A seguir, foi realizada uma classificação preliminar por meio da análise de conglomerados usando o método de Ward e a distância Euclidiana ao quadrado. A análise de conglomerados consiste em agrupar um conjunto de dados em grupos homogêneos com base em critérios pré-estabelecidos. Essa técnica baseia-se em métodos simples de similaridade/dissimilaridade (MORRISON, 1976; NALIMOV, 1963).

Os resultados do agrupamento estão apresentados na Figura 1, a qual mostrou a existência de três grupos bem definidos.

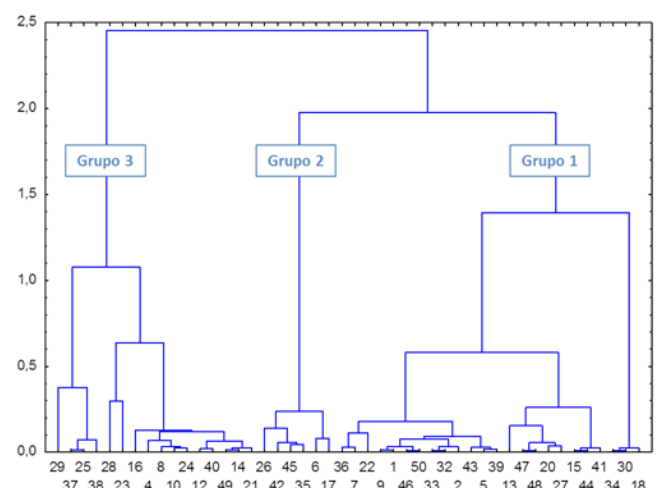


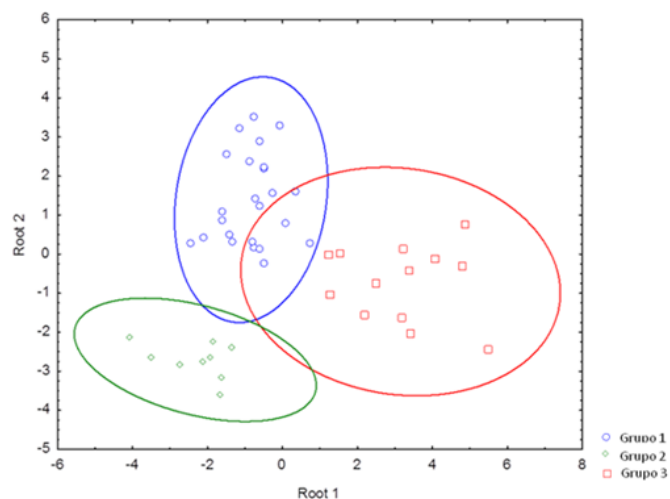
Figura 1. Análise de conglomerados dos cinco sítios arqueológicos usando o método de Ward e a distância Euclidiana ao quadrado.

Com o propósito de confirmar a existência dos três grupos, os resultados foram submetidos à análise discriminante.

A análise discriminante é uma técnica estatística multivariada utilizada para diferenciar grupos ou classes de amostras, prever a probabilidade de certa amostra pertencer a uma determinada população e, redução da dimensionalidade amostral (HAIR et. al., 2005).

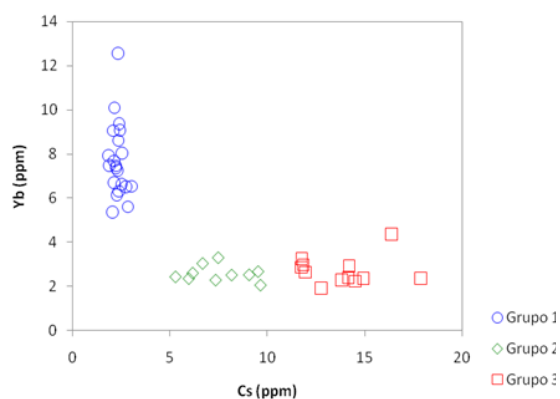
A Figura 2 apresenta a função discriminante 1 versus a função discriminante 2 onde se pode observar, claramente, a existência de três grupos de composição química diferente para os fragmentos cerâmicos de Cusco, Peru.

Figura 2. Função discriminante 1 versus função discriminante 2. A elipse representa um nível de confiança de 95% Para confirmar a existência dos três grupos



composicionais, foi feito o gráfico bivariado de Cs versus Yb usando a mesma base de dados, como mostrado na Figura 3. Como pode ser visto nessa figura os dados mostram, novamente, a formação de três grupos, bem definidos.

Figura 3. Gráfico biplot para Cs versus. Yb.



Os diversos métodos estatísticos mostraram que os 46 fragmentos cerâmicos dos cinco sítios arqueológicos formam três grupos de composição química diferente. Na Tabela 2, estão apresentados os grupos em função da distribuição das amostras em cada grupo e o sítio, na qual pode-se ver que as amostras dos 5 sítios estão distribuídas nos três grupos, embora a matéria-prima usada na fabricação das peças seja diferente. Isto pode ser decorrente do fato da comunidade Inca ser caracterizada por uma estratificação social, onde a estrutura política era fortemente centralizada nas mãos do chefe do Estado Inca.

Tabela 2. Distribuição das amostras em função do grupo e sítio arqueológico

Grupo	Amostras	Sítios Arqueológicos
1	1, 2, 5, 7, 9, 13, 15, 18, 20, 22, 24, 27, 30, 32, 33, 34, 36, 39, 41, 43, 44, 46, 47, 48, 50	Batan Urqu Waro, Quenqo Pas, Ollanta Urubumba, Qotaqalle San Sebastian, Quiscapata San Cristobal.
2	4, 6, 14, 17, 26, 35, 45, 42	Batan Urqu Waro, Quenqo Pas, Ollanta Urubumba, Qotaqalle San Sebastian, Quiscapata San Cristobal.
3	8, 10, 12, 16, 21, 23, 25, 28, 29, 37, 38, 40, 49	Batan Urqu Waro, Quenqo Pas, Ollanta Urubumba, Qotaqalle San Sebastian, Quiscapata San Cristobal.

A concentração de poder nas mãos do Inca foi resultado direto das conquistas. A medida que se conquistavam novos territórios, estradas que pertiam a comunicação entre as províncias ocupadas e a capital do império, a atual cidade de Cusco, foi construída de modo a permitir a manutenção da ordem tendo uma ampla rede de comunicação entre as províncias pertencentes ao império, a qual permitiu relações de troca e alianças intercomunitárias.

Uma das hipóteses sugerida com os resultados obtidos, é a existência de uma extensa rede trocas operante na região, que faria com que amostras com padrões geoquímicos e espaço temporal diferentes pudessem ser encontradas nesses cinco sítios.

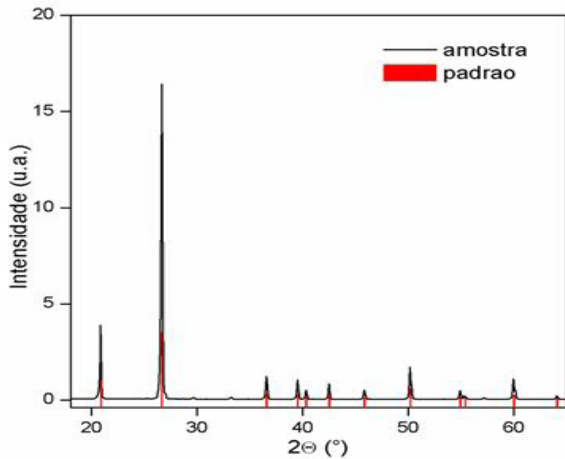
Para estudar o espaço temporal, selecionaram-se amostras de cada grupo para determinar suas idades absolutas por TL. Para isso foram selecionadas as amostras 12, 25, 30, 34, 06 e 45.

A presença dos cristais de quartzo obtidos após o tratamento químico para a análise de TL, foi realizada por DRX, garantindo, assim, que todas as amostras escolhidas apresentam cristais de quartzo.

Na Figura 4 apresenta-se o difratograma de raios X, onde o espectro em linha vermelha é do quartzo-alfa padrão. Comparando os espectros de DRX com o da amostra, pode-se observar que se trata de quartzo.

Figura 4. Difratoograma de raios X para os grãos de quartzo extraído da amostra 6 e padrão do quartzo

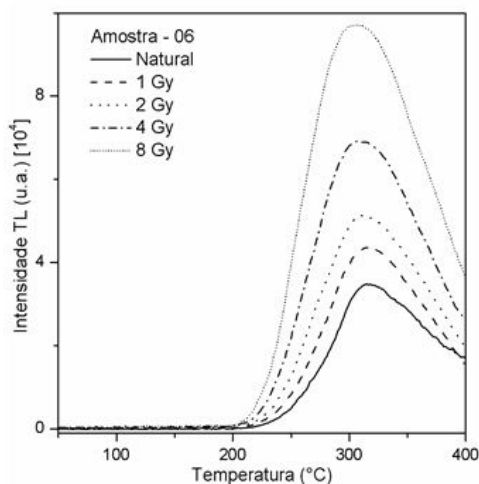
Confirmada a existência de quartzo, o quartzo extraído de cada amostra foi separado em várias alíquotas, as quais foram submetidas a irradiação gama de 1, 2, 4 e 8 Gy.



Na Figura 5 apresenta-se a curva de emissão TL do quartzo da amostra 6 do Grupo 2. Pode-se observar, claramente, um pico largo centrado em 320 °C. A D_{ac} foi determinada utilizando o pico TL em 320 °C, porque apresenta estabilidade com a temperatura ambiente (AITKEN, 1985; MCKEEVER, 1985).

Figura 5. Curva de emissão TL dos grãos de quartzo irradiadas com diferentes doses gama e pré-aquecimento em 200 °C

A seguir, com as intensidades médias das emissões TL para cada amostra, foram feitos gráficos da intensidade de TL contra doses adicionadas (Figura 6). A extrapolação do ajuste da curva no gráfico

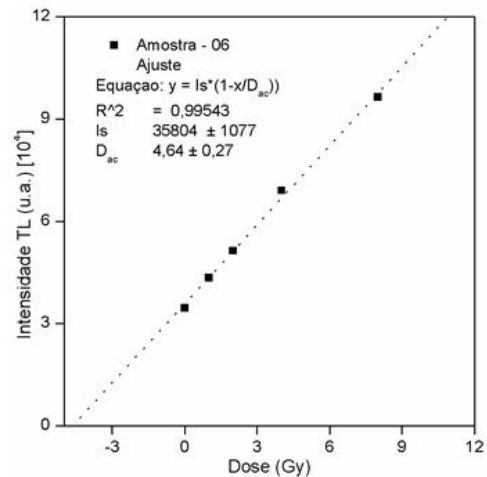


contra o eixo das abscissas fornece a D_{ac} ao longo dos anos, ou seja, a dose arqueológica para a datação por TL.

Figura 6. Curva de calibração obtida para amostra 6 do Grupo 2

Para determinar D_a , utilizaram-se os resultados das concentrações de U, Th e K, obtidas por INAA e a taxa anual de radiação cósmica (AITKEN, 1985).

Por último, calcularam-se as razões da D_{ac} e D_a , obtendo assim, a idade dos fragmentos. Na Tabela 3, apresenta-se o resultado da concentração dos



elementos, U, Th, K, D_{an} , D_{ac} e a idade para cada amostra analisada por TL.

Como pode ser visto, os valores encontrados para as temperaturas de queima dos fragmentos cerâmicos são muito próximos, entre 550 a 650 °C, mostrando que durante todo o período do Império Inca não houve variação no processo tecnológico da queima da cerâmica Inca.

A interpretação dos resultados da Tabela 3, confirma a hipótese sugerida, na qual a formação dos grupos, está baseada na existência de amostras com

Tabela 3. Dose acumulada (D_{ac}), dose anual (D_{an}) e idade das amostras cerâmicas obtidas por TL

Amostra	U (ppm)	Th (ppm)	K (%)	D_{an} (mGy/ano)	D_{ac} (Gy)	Idade (anos d.C)
12	3,86 ± 0,82	14,46 ± 0,84	3,76 ± 0,82	4,684 ± 0,86	3,63 ± 0,43	1194 ± 175
25	4,02 ± 0,85	21,45 ± 1,20	3,50 ± 0,41	4,793 ± 0,521	3,78 ± 0,75	1223 ± 178
30	5,69 ± 1,15	21,38 ± 1,18	3,33 ± 0,15	4,814 ± 0,324	3,14 ± 0,53	1300 ± 118
34	3,53 ± 1,10	20,74 ± 1,14	3,59 ± 0,15	4,781 ± 0,316	2,42 ± 0,71	1505 ± 152
6	2,24 ± 0,58	7,60 ± 0,48	2,68 ± 0,26	3,226 ± 0,32	4,64 ± 0,27	574 ± 166
45	2,53 ± 0,81	10,00 ± 0,59	2,78 ± 0,72	3,458 ± 0,758	4,01 ± 0,51	852 ± 160

padrões geoquímicos e espaço temporal similares. Sendo esse agrupamento, um indicativo de uma rede extensa de trocas operante na região desses cinco sítios. Além disso, as amostras pertencem a três períodos característicos do Império Inca.

Como se sabe, os Incas eram uma família que, inicialmente, governava um pequeno território situado nas montanhas do atual Peru, foram expandindo as fronteiras de seu império até que, no final do

século XV, tinham cerca de 3500 km de extensão.

A formação do império Inca pode ser dividida em três períodos característicos: Pré-Inca, Ascensão do Império e Declínio do Império.

No período Pré-Inca, 100 a.C. - 1100 d.C., a população era formada por centenas de tribos e culturas que viviam no Peru. Os relatos mostram que essa cultura herdou, aprendeu, inovou e progrediu graças ao que eles adquiriram ao invadir, conquistar e anexar todas as culturas vizinhas.

No período de Ascensão do Império Inca, 1100 – 1493 d.C., era parte da tradição que os filhos dos Imperadores Incas liderarem o exército. Com os primeiros cinco imperadores (Manco Cápac I, Sinchi Roca, Lloque Yun Panqui, Mayta Capac e Capac Yupanqui) até o Inca Roca na década de 1350, o Império Inca expandiu-se a todas as regiões ao sul do Lago Titicaca e todas as regiões dentro do vale de Cusco. Mas, foi quando o filho de Pachacuti, Topa Inca, tornou-se imperador, que o Império expandiu para o Chile, Bolívia, Argentina e para o Equador.

No período de Declínio do Império, 1493 - 1572 d.C., o último imperador antes da chegada dos conquistadores espanhóis foi Huayna Capac, em 1493. Ele é conhecido como o imperador que fez última expansão Inca, dominando uma pequena parte do norte do Equador e algumas partes do Peru.

Mas, após sua morte, em 1527, não há sucessão direta ao trono e, “o posto de Inca” foi contestado pelos irmãos Huáscar em Cusco e Atahualpa em Equador. A disputa entre esses irmãos trouxe ao Império Inca cinco anos de guerra civil, enfraquecendo o império. No entanto, Atahualpa acabou por dominar todo o território. Em 1532, Pizarro chegou em Tumbes, e fez o seu caminho em direção a Cajamarca. Uma vez que os conquistadores espanhóis tomaram controle de Cajamarca, enviaram um convite para Atahualpa para tratar sobre acordos de paz. Ainda neste ano, Atahualpa entra na cidade de Cajamarca, onde foi capturado, preso e acusado de “crimes contra o Estado espanhol”. No ano seguinte, foi julgado e executado na praça principal. E, com este evento, se tem o domínio espanhol.

Os resultados da datação das 6 amostras com composição química diferente pertencem ao período Pré Inca (Grupo 2), Período de Ascensão (Grupo 3) e ao Período de Declínio (Grupo 1). Para complementar o estudo, determinou-se a temperatura de queima das cerâmicas, uma vez que esta variável está relacionada com o período histórico e a tecnologia

usada na manufatura das peças. Para esse estudo selecionaram-se cinco amostras (12, 30, 34, 06 e 45) que pertencem a diferentes grupos.

As amostras foram, então, aquecidas à diferentes temperaturas e medidas por EPR.

Na Tabela 4 apresentam-se os valores das temperaturas de queima para as cinco amostras estudadas.

Como pode ser visto, os valores encontrados para as temperaturas de queima dos fragmentos cerâmicos são muito próximos, entre 550 a 650 °C, mostrando que durante todo o período do Imperio

Tabela 4. Resultado da temperatura de queima para as amostras analisadas por EPR

Amostra	Temperatura de queima	Grupo
6	600 ± 50	3
12	600 ± 50	1
30	550 ± 50	1
34	650 ± 50	2
45	600 ± 50	2

Inca não houve variação no processo tecnológico da queima da cerâmica Inca.

Neste trabalho, foram analisadas, por INAA, 46 amostras de fragmentos cerâmicos de cinco sítios arqueológicos de Cusco, Peru. Os resultados das frações de elementares foram submetidos à análise de agrupamentos, discriminante e gráficos bivariados. Os resultados mostraram a existência de três grupos composicionais diferentes. A formação dos grupos obtidos por meio da análise estatística multivariada mostrou uma extensa rede de troca entre as regiões.

O estudo de datação mostrou que os grupos composicionais pertencem ao Período Pré-Inca, Ascensão e Declínio do Império. A temperatura de queima mostrou que durante todo o período do Imperio Inca não houve variação na tecnologia da queima das cerâmicas.

5. Referências

- Abugassa, I. O.; Khrbish, Y. S.; Abugassa, S. O.; Benfaid, N.; Bashir, A.T.; Sarmani, S. J. *Radioanal. Nucl. Chem.* 2007, 271,27.
- Aitken, J. *Thermoluminescence Dating*, 1st ed., Academic Press: Londres, 1985.
- Azevedo, R; *Dissertação de Mestrado*, Universidade Federal de Pernambuco, Brasil, 2011.
- Balla, M.; Molnár, Z. S.; Kőrös, Á. J. *Radioanal. Nucl. Chem.* 2004, 259, 395.

- Bensimon, Y.; Deroide, B.; Clavel, S.; Zanchetta, J. *Journal of Applied Physics* 1998, 37, 4367.
- Bishop, R. L.; Canouts, V.; Crown, P. L., Atley, S. P. *American Antiquity* 1990, 55, 537.
- Bounouira, H.; Choukri, A.; Cherkaoui, R.; Gaudry, A.; Delmas, R.; Mariet, C.; Hakam, O. K.; Chakiri, S. J. *Radioanal. Nucl. Chem.* 2008, 278, 65.
- Dell Statistica 12.7. Program for Statistical Analysis; Dell Software Inc, California, 2015.
- Felicíssimo, M. P.; Peixoto, J. L.; Pireaux, J. J.; Demotier, G.; Rodrigues, U. P. F. *Canindé* 2004, 4, 325.
- Glascok, D.; Neff, H.; Vaughn, J. *Hyperfine Interactions*, 2004, 154, 95.
- Hair, J.; Anderson, E.; Tathan, L.; Black, C. *Análise Multivariada de Dados*, 5th ed., Bookman: Porto Alegre, 2005.
- Hamidatou, L. A.; Dekar, S.; Boukari, S. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research* 2012, 682, 75.
- Hazenfratz, R; Tese de Doutorado, Universidade de São Paulo, Brasil, 2014.
- Ikeya, M. *New application of ESR: Dating, dosimetry and microscopy*, 1st ed., Scientific World: Londres, 1993.
- Jones, A. *Archaeometry* 2004, 46, 327.
- Mckeever, S. W. S. *Thermoluminescence of Solids*, 1st ed., Cambridge: Cambridge University Press, 1985.
- Morrison, F. *Multivariate statistical methods*, 1st ed., McGraw-Hill Company: New York, 1976.
- Munita, S. *Canindé* 2005, 6, 159.
- Munita, S.; Barroso, I. P.; Oliveira, P. M. S. *Open journal of Archeometry* 2013, 1, 3.
- Nalimov, V. *The application of mathematical statistics to chemical analysis*, 1st ed., Pergamom Press: Oxford, 1963.
- Pavia, S. *Archaeometry* 2006, 47, 201.
- Ribeiro, B. *Dissertação de Mestrado*, Universidade de São Paulo, Brasil, 2013.
- Rocca, R.; Tese de Doutorado, Universidade de São Paulo, Brasil, 2012.
- Sallun, A.; Suguio, K.; Tatumi, S.; Yee, M.; Santos, J.; Barreto, A. *Revista Brasileira de Geociências* 2007, 37, 402.
- Sullasi, H. S. L.; Tese de Doutorado, Universidade de São Paulo, Brasil, 2005.
- Vallinoto, P.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade de São Paulo, Brasil, 2013.