

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES

Autarquia associada à Universidade de São Paulo

**CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DE SEDIMENTOS DO
SÍTIO ARQUEOLÓGICO LAPA GRANDE DE TAQUARAÇU, MG**

DIEGO RENAN GIGLIOTI TUDELA

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

**Orientador: Prof. Dr. Casimiro
Sepúlveda Munita**

SÃO PAULO

2013

Ao meu avô Edmundo Giglioti pela fonte de inspiração e motivação, eu dedico este trabalho.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a minha mãe Maria Lúcia pela sua força e determinação que tanto me auxiliou e motivou durante todos esses anos.

Ao Dr. Casimiro S. Munita pela orientação, amizade e, sobretudo, à dedicação dispensada a este trabalho. Meus sinceros agradecimentos por ter me recebido de braços abertos em seu grupo de Arqueometria.

Ao Dr. Astolfo G. M. Araujo, o qual topou no ato este projeto. Sem sua boa vontade e auxílio não teria este trabalho para apresentar.

A Dra. Sonia H. Tatumí, simplesmente uma mãe. Apesar das poucas palavras, estas resumem sua importância em minha vida, não apenas acadêmica. Agradeço imensamente por todos os bons conselhos, orientação, confiança e, acima de tudo, pela grande amizade.

Ao Dr. Juan C. Mittani, um irmão que nunca tive e apesar dos muitos contratempos é um exemplo de verdadeiro pesquisador que tive o prazer de conhecer.

A minha namorada Ana Carolina, que para mim é um dos maiores exemplos de força de vontade e perseverança. Tenho muito orgulho e sorte por ter conhecido uma pessoa tão especial com quem posso dividir todos os momentos da minha vida. A ti devo muito e serei eternamente grato.

Aos amigos do CRPq, em especial Roberto, Rogério, Kelly, Priscila, Dany, Thalita, Rita, Paulo, e os demais orientadores e funcionários, com os quais ao longo desses anos dividi muitas alegrias. Os levarei com carinho por toda minha vida.

Ao serviço de irradiação do CRPq pelo ótimo trabalho efetuado que me ajudou imensamente ao longo desse projeto.

CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DE SEDIMENTOS DO SÍTIO ARQUEOLÓGICO LAPA GRANDE DE TAQUARAÇU, MG

DIEGO RENAN GIGLIOTI TUDELA

RESUMO

Neste projeto 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 60 amostras de sedimento do sítio arqueológico Lapa Grande de Taquaraçu, localizado no Estado de Minas Gerais. As amostras foram cedidas pelo Prof. Dr. Astolfo Gomes de Mello Araujo do Museu de Arqueologia e Etnologia da USP (MAE-USP). Este sítio é um abrigo paleoíndio rochoso localizado próximo ao carste de Lagoa Santa, com características que poderiam ser usadas para testar o modelo de abandono do carste durante o Holoceno Médio relacionado ao aumento da seca. Os resultados das concentrações elementares, interpretados por métodos estatísticos multivariados, mostraram a formação de três grupos composicionais distintos e bem definidos. Foi realizado, também, o estudo de seleção de variáveis por meio da análise de Procrustes. Com o propósito de estudar a composição mineralógica, foram selecionadas 8 amostras, as quais foram analisadas por difração de raios X. Os resultados indicaram que há distinção na estrutura cristalina entre as amostras dos três grupos composicionais, sendo quartzo, calcita, dolomita e mica as principais fases cristalinas.

PHYSICAL-CHEMICAL CHARACTERIZATION OF SEDIMENTS FROM LAPA GRANDE DE TAQUARAÇU ARCHAEOLOGICAL SITE, MG

DIEGO RENAN GIGLIOTI TUDELA

ABSTRACT

In this project the elemental concentrations 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 60 sediment samples from Lapa Grande de Taquaraçu archaeological site, located in MG State. The samples were provided by Dr. Astolfo Gomes de Mello Araujo from the Museum of Archaeology and Ethnology, University of São Paulo. This site is a palaeoindian rockshelter located near Lagoa Santa karst with characteristics which could be used to test karst abandonment model during the Middle Holocene related to dry conditions. The results of elemental concentrations, interpreted by multivariate statistical analysis, showed the formation of three different compositional and well-defined groups. The variable selection study by means of Procrustes analysis was also carried out. X-ray diffraction (XRD) analyses were also performed in 8 samples to study their mineralogical composition and they showed that there are distinctions in crystalline structure between the samples of the three elemental compositional groups, being quartz, calcite, dolomite and mica the main crystalline phases present in the samples.

Sumário

1. INTRODUÇÃO	4
1.1. Histórico das pesquisas arqueométricas.....	5
1.2. Área de estudo	17
2. OBJETIVOS	21
3. ASPECTOS TEÓRICOS DAS TÉCNICAS UTILIZADAS	22
3.1. Análise por Ativação com Nêutrons (NAA)	22
3.1.1. Histórico	22
3.1.2. Princípio físico da NAA	25
3.2. Difração de raios X.....	37
3.2.1. Raios X	39
3.2.2. Produção dos raios X, interferências e Lei de Bragg	41
4. PARTE EXPERIMENTAL.....	45
4.1. Descrição das amostras	45
4.2. Limpeza de almofariz, pistilo e peneiras	46
4.3. Confecção dos invólucros de polietileno	46
4.4. Preparo das amostras para INAA	47
4.5. Preparo das amostras para XRD	50
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	51
6. CONCLUSÕES	77
7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	78
8. BIBLIOGRAFIA	79

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 - Vista geral do sítio Lapa Grande Taquaraçu.	18
Figura 1.2 - Vista superior de uma quadra escavada.	18
Figura 1.3 - Paisagens cársticas, A e B Lapa do Mosquito e C Campo Formoso.	20
Figura 3.1 - Esquema da reação de captura radioativa (n, γ).	28
Figura 3.2 - Gráfico de seção de choque versus energia do nêutron para a reação $^{23}\text{Na}(n,\gamma)^{24}\text{Na}$	30
Figura 3.3 - Interação construtiva entre ondas.	42
Figura 3.4 - Interação destrutiva entre ondas.	42
Figura 3.5 – Difração de raios X por um cristal de acordo com a lei de Bragg.	43
Figura 4.1 - Coloração característica dos sedimentos analisados.	45
Figura 4.2 - Confeção dos invólucros de polietileno.	47
Figura 4.3 - Etapas de preparo de amostras utilizadas em INAA.	48
Figura 4.4 - Pesagem e série de amostras para irradiação.	48
Figura 4.5 - Capsulas de polímero com dimensões 55x30 cm.	49
Figura 4.6 - Trocador automático (A) e conjunto trocador/detector (B).	50
Figura 5.1 - Dendrograma da análise de cluster para as amostras de sedimento.	59
Figura 5.2 - Gráfico da componente principal 1 versus componente principal 2.	62
Figura 5.3 - Gráficos biplot para Co vs. Th (A) e Sc vs. Yb (B).	63
Figura 5.4 - Gráfico da função discriminante 1 versus função discriminante 2.	64
Figura 5.5 - Componente principal 1 versus componente principal 2 para as 55 amostras usando a seleção de variáveis por Procrustes.	66
Figura 5.6 - Difração de raios X para as três amostras do grupo 1.	70
Figura 5.7 - Difratoograma da amostra 15 e padrão de difração da calcita e quartzo.	70
Figura 5.8 - Difratoograma da amostra 30 e padrão de difração da calcita e quartzo.	71
Figura 5.9 - Difratoograma da amostra 31 e padrão de difração da calcita, quartzo e dolomita.	71
Figura 5.10 - Difração de raios X para as três amostras do grupo 2.	72
Figura 5.11 - Difratoograma da amostra 3 e padrão de difração do quartzo e calcita.	73
Figura 5.12 - Difratoograma da amostra 19 e padrão de difração do quartzo e mica.	73
Figura 5.13 - Difratoograma da amostra 21 e padrão de difração do quartzo.	74
Figura 5.14 - Difração de raios X para as duas amostras do grupo 3.	74
Figura 5.15 - Difratoograma da amostra 18 e padrão de difração do quartzo.	75
Figura 5.16 - Difratoograma da amostra 33 e padrão de difração do quartzo e mica.	75

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 - Características nucleares dos radioisótopos determinados por INAA	38
Tabela 5.1 - Resultados para o material de referência IAEA Soil - 7.	52
Tabela 5.2 - Resultados do teste de reprodutibilidade para a amostra 20.	54
Tabela 5.3 - Resultados das concentrações elementares das amostras de sedimento.....	56
Tabela 5.4 - Resultados da matriz de variância-covariância para as três primeiras componentes principais.	61
Tabela 5.5 - Seleção de variáveis com sequência de eliminação.	66
Tabela 5.6 - Distribuição das amostras em função do grupo, quadra e profundidade.....	67
Tabela 5.7 - Média e desvio padrão das concentrações elementares das 55 amostras e para cada grupo.....	69

1. INTRODUÇÃO

As técnicas analíticas utilizadas na caracterização de registros arqueológicos, por meio de suas propriedades físicas e químicas, desempenham um papel de grande importância na arqueologia, no sentido de fornecer dados quantitativos sobre os registros materiais remanescentes de povos e culturas pretéritas [McClure *et al.*, 2006; Boulanger *et al.*, 2012; Pizarro *et al.*, 2012]. Estas técnicas surgem no panorama arqueológico como uma ferramenta de auxílio, capaz de fornecer dados com grandezas miscíveis; ou seja, dados obtidos experimentalmente e independente das características estilísticas do material cultural. A arqueologia, por sua vez, utiliza estruturas conceituais, e faz uso de princípios derivados da química, geologia, biologia evolucionária, além de outros campos que podem ser importantes, para compreender os registros arqueológicos e estudá-los como evidências de sociedades antigas [Neff, 1993].

Embora, para o senso comum, quando se refere ao termo arqueologia, o primeiro pensamento que ocorre é a visão de escavações e tesouros sendo desenterrados. De fato, os meios de estudo da arqueologia são através de coisas (objetos, monumentos e paisagens), porém, o objetivo da arqueologia é o estudo das pessoas. De forma esclarecedora Renfrew e Bahn [Renfrew & Bahn, 1996] atestaram que a arqueologia “se interessa com toda a gama da experiência humana passada – como as pessoas se organizavam em grupos sociais e exploravam seus ambientes; o que comiam, faziam e acreditavam; como se comunicavam e porque suas sociedades mudaram”. Dessa forma, deduções sobre sociedades passadas só podem ser feitas através de evidências materiais recuperadas de escavações, seja em forma de objetos ou estruturas derivadas de atividade humana ou aquelas associadas a evidências ecológicas e ambientais ou mesmo a solos e sedimentos de depósitos arqueológicos que forneçam ou adicionem informações para se chegar a um contexto.

Vale ressaltar que a arqueologia, embora seja uma disciplina histórica que busca reconstruir eventos do passado, não é o mesmo que a história. Se a história é a reconstrução do passado através de fontes escritas, então uma imensa parcela dos cinco milhões de anos de evolução humana está além do alcance da história. Mesmo em tempos históricos, onde existem registros escritos, ainda há um papel distinto para a

arqueologia. Registros documentados fornecem evidências de grandes eventos, batalhas, invasões, personagens famosos e dogmas religiosos, mas essas fontes escritas são inevitavelmente tendenciosas. A história é escrita por letrados e, geralmente, pelos vitoriosos. Em contraste, a arqueologia é geralmente a história não escrita de pessoas comuns desconhecidas, ou seja, é a história cotidiana de como esses personagens desconhecidos viveram e morreram [Pollard *et al.*, 2007].

Assim, o conjunto das técnicas de caracterização das propriedades físico-químicas de registros materiais num contexto antropogênico fez surgir uma nova área de pesquisa, com caráter multidisciplinar, denominada Arqueometria [Artioli, 2001]. Dependendo das propriedades que se deseja determinar, uma ou mais técnicas com capacidades e finalidades distintas, podem ser utilizadas de modo a obter dados que sejam complementares. E quando associados às características estilísticas e tipológicas, tais como formato e uso do registro arqueológico [Hodder, 2000], se possam levantar hipóteses acerca da forma de subsistência, organização territorial, política e social de uma determinada cultura.

Atualmente há diversas técnicas arqueométricas a disposição dos arqueólogos e antropólogos, graças aos físicos e químicos que foram os grandes responsáveis pela utilização das técnicas que englobam as áreas da química e física, e associá-las a investigação de registros arqueológicos [Munita, 2010]. As diferentes técnicas arqueométricas são capazes de fornecer dados da composição e concentração dos elementos químicos que constituem um material em análise, em níveis de concentrações maiores, menores e traços [Zhu *et al.*, 2012]. Assim como, fases cristalinas [Mangueira *et al.*, 2011], datações de objetos inorgânicos [Chung *et al.*, 2010; Richter *et al.*, 2013] e orgânicos [Wilmshurts *et al.*, 2010].

1.1. Histórico das pesquisas arqueométricas

Embora a utilização das técnicas físico-químicas para investigação de registros arqueológicos, atualmente seja uma prática comum e de relativo fácil acesso, o emprego dessas técnicas pelos primeiros “curiosos” remonta ao final do século XVIII com os trabalhos do renomado químico Martin Heinrich Klaproth (1743-1817) que após

uma carreira de sucesso como farmacêutico, devotou sua vida a análise química de objetos antigos e minerais. A ele é creditada, também, a descoberta de alguns elementos químicos, dentre eles o U, Zr e Ce.

Antes de Klaproth, houve poucas e esporádicas tentativas de investigação de objetos antigos em materiais por métodos químicos. Essas tentativas foram em maior parte fúteis, principalmente, devido à falta de métodos experimentais adequados, os quais Klaproth, por si mesmo, os criou ou os melhorou, realizando trabalhos significativos na investigação da composição de um considerável número de objetos antigos. Antes do final do século XVIII, Klaproth reportou uma análise detalhada de três tesselas (pastilhas) de vidro Romano de coloração azul, verde e vermelha de um mosaico da vila de Tibério em Capri [Calley, 1962]. Klaproth também foi o primeiro a analisar cunhagem de ligas Gregas e Romanas, de cobre, bronze e prata, onde determinou quantitativamente suas composições aproximadas por meio de gravimetria, sendo também um pioneiro nesta área. Suas pesquisas foram publicadas em dezenas de artigos dispersos e em uma coleção de seis volumes intitulada *Contributions to the Chemical Knowledge of Mineral Substances* [Calley, 1949].

Já no século XIX, após os experimentos de Klaproth, dezenas de relatórios tratando de análises de objetos antigos foram publicados por ilustres desconhecidos e por renomados químicos da época. Sir Humphry Davy (1778-1829) contribuiu para o desenvolvimento da química arqueológica através da publicação, em 1815, de seus resultados analíticos de pigmentos antigos coletados por ele mesmo em Roma e em Pompéia, mais precisamente nos banhos do imperador Tito, nas ruínas dos banhos de Livia e em outras ruínas de palácios [Davy, 1815]. Através de seus experimentos e revendo evidências de pigmentos naturais, ele foi capaz de identificar a presença de pigmentos sintéticos, chamados de Azul Egípcio, formado pela fusão do cobre, sílica e carbonato de sódio natural.

Outros famosos químicos que contribuíram para a análise química de objetos antigos foram Berzelius (1779-1848), Fresenius (1818-1897) e Kekulé (1829-1896), onde os dois primeiros estudaram objetos antigos de bronze [Harbottle, 1982], enquanto que Kekulé realizou análises em amostras de alcatrão vegetal antigo, o que o ajudou a propor a estrutura dos anéis de benzeno em 1865 [Pollard & Heron, 2008].

Pouco antes de meados do século XIX, Gobel, professor de química na Universidade de *Dorpat*, Estônia, em 1840 analisou um grande número de objetos de bronze escavados nas províncias bálticas russas e comparou sua composição química com objetos de cobre de origem Grega e Romana, concluindo que, provavelmente, sua origem de proveniência seria Romana. Além de investigar uma quantidade muito maior de objetos do que qualquer outro de seu período, também se interessou na interpretação de seus resultados do ponto de vista arqueológico e histórico. Com este trabalho, que envolveu a análise estatística de um número substancial de objetos e o fato de ter sido o primeiro a sugerir, explicitamente, que a química poderia ser de utilidade à arqueologia e pré-história, tornaram Gobel um pioneiro na caracterização química de materiais arqueológicos [Harbottle, 1982].

No entanto, foi durante o início da segunda metade do século XIX, que os primeiros indícios da cooperação entre arqueólogos e químicos se tornaram evidente. O trabalho de Sir Austin Henry Layard [Layard, 1853] contém, em um apêndice, alguns resultados de análises químicas de objetos de bronze Assírios analisados por T. T. Philips que determinou a concentração de estanho e cobre em pratos, tigelas e anéis de metal. Esta parece ter sido a primeira indicação concreta do início da apreciação, pelos arqueólogos, do valor da informação obtida pela química aplicada em objetos recuperados de escavações.

Em 1853 e 1855 o erudito Austríaco J. E. Wocel reporta suas análises de objetos de bronze em dois longos e significantes artigos [Caley, 1967] e se torna o primeiro a propor que dados precisos de composição em artefatos de metais antigos podem ser relacionados a seu lugar de origem e mesmo à sua idade aproximada [Pollard & Heron, 2008].

O professor de química da *Royal Agricultural College* em *Cirencester* Augustus Voelker se interessou, no início dos anos de 1850, pela análise de vidro Romano. Voelker foi membro da única instituição da época na qual o interesse deste grupo parecia ter prevalecido na química arqueológica e é considerado seu fundador, pois foi o primeiro a atestar seus objetivos [Musty, 1976].

Outro grande cientista famoso a dar sua contribuição à análise de materiais arqueológicos foi o físico, descobridor da indução eletromagnética, Michael Faraday

(1791-1867). Segundo um relato de H. Diamond publicado na revista *Archaeologia* XXXII de 1867, Faraday realizou análises, em 1847, no que parecia ter sido esmalte vítreo Romano encontrado na Inglaterra [Jones, 1945]. Faraday reportou a presença de chumbo na amostra, sendo esta a primeira indicação por testes químicos do uso de chumbo na confecção de vidros antigos [Caley, 1967].

No último quarto do século XIX, atividades arqueológicas de campo continuaram a aumentar e uma maior cooperação entre os arqueólogos e químicos ocorreu. Um exemplo dessa interdisciplinaridade é o clássico trabalho do mineralogista francês Damour publicado em 1865, onde sugere que arqueólogos deveriam recorrer ao auxílio de geólogos, zoólogos e paleontólogos para aprofundar a interpretação dos dados coletados em investigações arqueológicas. Também é de sua autoria um dos primeiros trabalhos de análise mineralógica em materiais arqueológicos realizados em ferramentas de pedra (material lítico) encontradas em monumentos celtas e entre tribos selvagens. Foi um dos primeiros a propor, explicitamente, que a localização geográfica de um material arqueológico poderia ser determinada por meio da mineralogia e da química [Damour, 1865], lançando uma nova luz nos movimentos migratórios das pessoas de tempos pré-históricos [Pollard *et al.*, 2007].

Otto Helm, em 1885 realizou testes químicos em 2000 contas de âmbar escavadas no sítio arqueológico de Micenas, Grécia, e concluiu como sendo Báltica sua origem geográfica [Harbottle, 1982]. Este resultado foi confirmado mais tarde por Curt Beck e seus colaboradores que realizaram centenas de análises utilizando espectroscopia infravermelha, demonstrando com sucesso, pela primeira vez, a discriminação entre resinas fósseis Europeias bálticas e não bálticas [Beck *et al.*, 1964; Beck *et al.*, 1965; Beck *et al.*, 1986].

Pela quantidade e pela ampla gama de localidade de objetos com datas que variam de pré-histórica a medieval, colocam o químico e historiador Berthelot como um líder na aplicação da química à arqueologia no último quarto do século XIX. Berthelot investigou em torno de 150 objetos, provenientes de escavações no Egito, Mesopotâmia, Ásia Menor e Pérsia, na maior parte visando sua identificação química, mas também atentando para a significância de sua composição do ponto de vista arqueológico e histórico [Calley, 1967]. Berthelot também realizou trabalhos a respeito de corrosão de metais e degradação de materiais orgânicos, o que o levou a uma série de

estudos experimentais baseados no contato prolongado de objetos de metal com ar e água. Foram publicados por ele em torno de 42 artigos relacionados à química e arqueologia, sendo uma pequena parcela publicada em 1877 e a grande maioria entre os anos de 1887 e 1906 [Pollard & Heron, 2008].

Na transição do século XIX para as primeiras décadas do século XX inúmeros avanços científicos ocorreram na área nuclear influenciando, diretamente, na forma de se fazer ciência. A descoberta dos raios X por Röntgen (1845-1923) em 1895, da radioatividade natural por Becquerel (1852-1908) em 1896, dos nêutrons por Chadwick (1891-1974) em 1932 e a descoberta da radioatividade artificial pelo casal Frédéric (1900-1958) e Irène Joliot Curie (1897-1956) em 1934 [Curie & Joliot, 1934] são exemplos de como seus trabalhos foram importantes para a melhoria e desenvolvimento de novas técnicas de análise qualitativa e quantitativa que estão a disposição de pesquisadores nos dias atuais. Em particular, foi de grande importância o trabalho do casal Joliot-Curie que, posteriormente, daria origem à análise por ativação com nêutrons que se tornaria de imensa valia para análise de materiais arqueológicos. Os princípios da NAA foram estabelecidos por Hevesy e Levi em 1936 [Hevesy & Levi, 1936].

Na arqueologia e arte, as descobertas desses iminentes cientistas, também tiveram um lugar de destaque. Rosado [Rosado, 2008] faz uma extensa revisão sobre a História da Arte, testes de autenticidade e atribuição de autoria que, inicialmente, eram realizadas por *connaissanceur* ou peritos com formação na História da Arte, os quais baseavam suas análises nos aspectos formais, estilísticos e em dados documentais da obra. Também atenta para o início tímido do uso de técnicas científicas da área de exatas para autenticação de obras de arte, como o uso dos raios X, no qual o próprio Röntgen, em 1895, tentou fazer a primeira radiografia de uma pintura ao perceber o potencial da técnica para detecção de obras falsas através da absorção dos raios X pelos pigmentos de chumbo [Gilardoni *et al.*, 1977]. Mas, foi em 1935 no Museu do Brooklyn de Nova York, por meio de um método desenvolvido por Pertsing, que teve início o uso dos raios X em estudos de autenticidade de pinturas [Mancia, 1944].

Entre os anos de 1920 e 1930 são desenvolvidas técnicas de medição instrumental, derivadas dos avanços obtidos nos estudos sobre as estruturas eletrônicas dos átomos, transições eletrônicas e espectros eletromagnéticos que formam a base

destas técnicas e foram, subsequentemente, aplicadas à arqueologia. A espectroscopia de emissão óptica (OES) é um exemplo dos avanços da época [Baudouin, 1921], no qual o principal interesse da arqueologia era o entendimento do nível de tecnologia representado pelos objetos de metal antigo, principalmente, em termos de suas ligas, onde sistemáticos programas de análises de metal foram iniciados na Inglaterra e Alemanha, levando a um grande número de publicações de dados analíticos [Otto & Witter, 1957]. Na arqueologia a OES foi substituída pela Absorção Atômica nos anos de 1980.

Durante a Segunda Guerra Mundial e o período imediatamente após, um rápido avanço científico e tecnológico foi propiciado devido aos programas de pesquisas desenvolvidos pelas várias agências governamentais e uma ampla gama de técnicas analíticas foram implantadas nos estudos de registros arqueológicos [Speakman & Glascock, 2007]. Dentre eles destaca-se o desenvolvimento da prospecção magnética através de radar utilizado para detecção de navios e aviões que, posteriormente, deu origem ao sistema *Ground Penetrating Radar* (GPR – Radar de Penetração no Solo) empregado em pesquisas arqueológicas no início dos anos de 1970 [Leute, 1987]. Nos anos seguintes ao pós-guerra, um grande número de outras técnicas analíticas voltadas para estudos arqueológicos também foram desenvolvidas, entre elas, microscopia eletrônica, análise por ativação com nêutrons, microscopia de massa, dentre outras.

A ressonância paramagnética eletrônica (EPR) foi descoberta, pela primeira vez, em 1944 pelo professor assistente Evgeny K. Zavoisky na *Kazan State University* [Schweiger & Jeschke, 2001] e sua aplicação na arqueometria é de grande valia na determinação da temperatura de queima e datação de cerâmicas arqueológicas [Mangueira *et al.*, 2011; Zoloe *et al.*, 2011].

Nos anos de 1950 e 1960, as duas primeiras décadas da Guerra Fria entre os Estados Unidos e a extinta União Soviética, ocorreu o segundo momento de intenso desenvolvimento tecnológico, como a disponibilização de detectores de maior sensibilidade, exatidão e precisão [Leute, 1987], e os testes nucleares realizados durante a corrida armamentista tornou possível conhecer os poderes e os efeitos da radioatividade.

Das diversas técnicas empregadas em estudos de registros arqueológicos e geológicos, as mais informativas são aquelas capazes de situar no tempo um determinado objeto em análise, ou seja, as técnicas de datação. Estas ferramentas são, frequentemente, utilizadas por arqueólogos e geólogos ao redor do globo. A datação arqueomagnética é uma das mais antigas técnicas de datação cujo pioneiro foi Emile Theller [Theller, 1981], que lançou as bases do arqueomagnetismo como é conhecido atualmente, trabalhando em Paris a partir da década de 1930 [Aitken, 1970]. Mas, segundo Sternberg [Sternberg, 2008], o grande expoente dessa técnica é M. J. Aitken. Datações baseadas em decaimentos radioativos também são empregadas em arqueologia, mas, principalmente, são utilizadas para estimar idades de depósitos geológicos. Exemplos desse tipo de datação são K-Ar e Ar-Ar, desenvolvidas em meados da década de 1950 [Walter, 1997]. Datação baseada na série de decaimento do urânio [Bourdon, *et al.*, 2003], onde é possível obter idades que variam de centenas até milhões de anos, o que torna possível sua aplicação à arqueologia. Lathan [Lathan, 2001] apresenta um sumário detalhado desta técnica para um público da área arqueológica. Mas a principal técnica de datação utilizada pelos arqueólogos é a datação radiocarbônica, baseada no decaimento radioativo (β) do radioisótopo ^{14}C .

Willard F. Libby e colaboradores na Universidade de Chicago, em Dezembro de 1949, desenvolveram o que se tornaria a mais importante técnica de datação de registros arqueológicos do Pleistoceno tardio e Holoceno, técnica esta que lhe rendeu o Prêmio Nobel de Química em 1960 [Malainey, 2011]. O início das medidas da radiação beta de decaimento do ^{14}C foi feita por meio de um tipo especial de contador *Geiger* de forma que era difícil distinguir a radiação emitida pelo isótopo ^{14}C de amostras relativamente antigas, devido à alta interferência da radiação de fundo. O advento do acelerador de espectrometria de massa (AMS), nos anos de 1970, trouxe enormes melhorias na eficiência de detecção da técnica, tais como: 1 – a quantidade de carbono necessária diminuiu da ordem de gramas para miligramas; 2 – o tempo de contagem poderia ser diminuído de dias ou semanas para alguns minutos; 3 – a sensibilidade de detecção aumentou a idade máxima datável dos rotineiros 40~50 mil para 100 mil anos [Taylor, 2000]. Um dos mais importantes trabalhos realizados utilizando a datação radiocarbônica ocorreu nos anos de 1980 com a datação do sudário de Turim, que se imaginava ser a mortalha de Jesus Cristo. Porém, as datações obtidas

situaram as manchas de sangue no linho da mortalha entre os anos de 1260 e 1390 D. C. confirmando sua origem medieval [Damon *et al.*, 1989].

As técnicas de datação que utilizam cargas armadilhadas também são empregadas com grande frequência em arqueologia e geologia. Nesse tipo de datação as mais conhecidas são a termoluminescência (TL) e luminescência opticamente estimulada (LOE), com a TL sendo a mais utilizada pelos arqueólogos, enquanto a LOE por geólogos, embora tenha aplicação arqueológica na datação de solo antropogênico, como terra preta. A datação por EPR, mencionada anteriormente, também se baseia em cargas armadilhadas para determinação da idade de registros arqueológicos. A TL e LOE também são conhecidas como datações luminescentes, e são utilizadas para datar materiais que foram queimados (TL) e sedimentos que foram expostos à luz durante sua deposição (LOE).

Daniels e colaboradores [Daniels *et al.*, 1953] foram os primeiros a propor a datação por TL. A seguir, Kennedy e Knopff [Kennedy & Knopff, 1960] aplicaram a TL em amostras arqueológicas. Roberts [Roberts, 1997] apresenta uma extensa e completa revisão do emprego da datação luminescente na arqueologia. No Brasil, a datação por TL foi introduzida por Szmuk e Watanabe [Szmuk & Watanabe, 1971] que analisaram fragmentos de cerâmicas e urnas funerárias encontradas no Estado de São Paulo. Ainda hoje a TL é uma ferramenta de grande utilidade na investigação dos registros arqueológicos e históricos e é, frequentemente, empregada em conjunto com a datação radiocarbônica [Tudela *et al.*, 2012].

A LOE surgiu, em 1985, com os trabalhos de Huntley [Huntley, 1985] como alternativa, devido à deficiência da TL para datar amostras de sedimentos. Aitken em 1989 [Aitken, 1989] publicou na *Archaeometry* os diferentes conceitos e terminologias usados na datação utilizando a LOE através de comparações com a datação de cerâmicas por TL e em 1998 um livro [Aitken, 1998]. Mais recente Lian e Roberts em 2006 [Lian & Roberts, 2006] publicaram um *review*. Posteriormente, Wintle [Wintle, 2008] publicou uma revisão dos cinquenta anos da datação luminescente onde são citados os principais autores da técnica e os progressos alcançados nos últimos anos [Bøtter-Jensen *et al.*, 1992; Murray *et al.*, 1997; McFee & Tite, 1998; McFee, 1998; Murray & Mejdahl, 1999; Bøtter-Jensen *et al.*, 2003].

Se por um lado as datações são as técnicas primordiais para localizar no tempo uma amostra arqueológica, por outro, os métodos da determinação da composição elementar são responsáveis por determinar a fonte da matéria-prima usada na fabricação dos objetos.

J. Roberts Oppenheimer, que dirigiu o projeto *Manhattan* para o desenvolvimento da bomba atômica durante a Segunda Guerra Mundial, foi o primeiro a reconhecer o potencial da análise por ativação com nêutrons como uma ferramenta para distinguir a proveniência de cerâmicas arqueológicas e, em 1954, sugeriu esta abordagem a Ed Sayre e R. W. Dodson [Pollard *et al.*, 2007] publicando em 1956 os resultados de seus estudos [Sayre *et al.*, 1957].

Stone e Thomas, em 1956, usaram OES para determinar alguns elementos traços em faianças vítreas manufaturadas no Egito. Este trabalho representa um marco do uso da química em estudos de proveniência [Stone & Thomas, 1956].

Na Inglaterra, o termo arqueometria foi usado no início dos anos de 1950 por Christopher Hawkes em Oxford para descrever a crescente ênfase na datação, quantificação e análises físico-químicas de materiais arqueológicos. Na primavera de 1958 ocorreu um importante fato para os estudos arqueométricos, a criação de um boletim do *Research Laboratory for Archaeology and the History of Art* da Universidade de Oxford, denominado *Archaeometry* dedicado à interdisciplinaridade entre as ciências exatas e a arqueologia. A finalidade desse primeiro volume não era ultrapassar os canais normais de publicação, mas sim fornecer meios rápidos de circulação dos resultados de pesquisas concluídas, publicação de projetos parcialmente bem sucedidos que, geralmente, não eram publicados, além de apresentar relatórios de trabalhos ainda em curso. Nessa primeira edição, foram publicados cinco artigos, dois sobre análises químicas de cunhagem grega, um descrevendo a aplicação da análise por ativação com nêutrons em utensílios e cunhagem de moedas da ilha de Samos, um sobre a utilização de medições direcionais do campo magnético da Terra como uma técnica de datação de cerâmica chinesa (Yue), e um tratando do uso de prospecção magnética como uma técnica de localização de fornos Romano-Britânicos no vilarejo de *Water Newton* [Pollard, 2008].

Embora, apesar do relativamente modesto objetivo do boletim, é importante ressaltar que este volume contém duas contribuições significativas para a arqueologia, a publicação dos resultados do primeiro exame geomagnético do mundo [Aitken, 1958] e a segunda publicação de análise de material arqueológico por meio da análise por ativação com nêutrons [Emeleus, 1958]. Sendo o primeiro publicado por Sayre e Dodson [Sayre *et al.*, 1957]. Em 1974 foi publicado o primeiro volume do *Journal of Archaeological Science* dedicado às pesquisas científicas de material arqueológico.

Por volta dos anos de 1960 uma nova forma de pensamento em antropologia e ciências sociais causou uma nova abordagem, mais atualizada na arqueologia. Esta transformação representa um esforço, por parte dos arqueólogos, em explicar as ações do passado humano mais do que simplesmente descrevê-los. As pesquisas sobre relações de comércio e troca pré-histórica foram rejuvenescidas por essa nova forma de pensamento. Invasões ou dispersões dos povos não foram mais visto como principais causadores de mudanças culturais, em vez disso, processos internos dentro da sociedade foram enfatizados. Evidências de contato decorrentes de troca de artefatos e materiais naturais continuaram sendo vistos como um fator importante e as análises científicas poderiam, por tanto, ser usadas para avaliar as mudanças no sistema econômico e social dessas culturas. Este aumento de interesse na distribuição de materiais arqueológicos iniciou uma era dourada na arqueometria [Pollard & Heron, 2008] e uma ampla gama de técnicas científicas foram implantadas para caracterização química de certos tipos de rochas, como obsidiana [Boulangier *et al.*, 2012], mármore [Taelman *et al.*, 2013], bem como cerâmicas [Stoner & Glascock, 2012].

Os fatos de maior importância em estudos arqueométricos no último quarto do século XX foram o advento de equipamentos com maior sensibilidade e a possibilidade de utilização de computadores, a partir dos anos de 1970, para análise e processamento de dados obtidos experimentalmente. Scollar em 1997 [Scollar, 1997] fez uma publicação tratando da aplicação dos computadores em estudos de materiais arqueológicos.

Como se pôde verificar, pelo exposto anteriormente, o uso de métodos analíticos para estudo dos registros arqueológicos se intensificou desde suas origens no século XIX e uma ampla gama de novas técnicas e metodologias interdisciplinares envolvendo as ciências exatas e humanas estão a disposição dos investigadores do

passado da humanidade neste novo século. Essa abordagem interdisciplinar vem contribuindo, grandemente, às pesquisas arqueométricas e história da arte [Ainsworth, 2005] e como resultado, atualmente, é intenso o uso de técnicas de caracterização das propriedades físicas e químicas nos estudos dos registros arqueológicos [Felicíssimo *et al.*, 2004], como pode ser observado pelo crescente número de artigos publicados em revistas que tratam deste assunto.

Dentre os diversos métodos analíticos disponíveis, podemos citar os mais comumente utilizados pelos arqueometristas: análise por ativação com nêutrons instrumental (INAA), fluorescência de raios X (XRF), espectrometria de plasma indutivamente acoplado (ICP) [Shackley, 2008; Funtua *et al.*, 2012], difração de raios X (XRD), datação por termoluminescência (TL) e radioacarbônicas [Tudela *et al.*, 2012].

INAA, ICP e XRF, são utilizadas principalmente para determinação de fonte e origem de matéria prima de rochas e argilas utilizadas na confecção dos registros arqueológicos, pois conhecer sua origem é importante para rastrear corretamente a história das civilizações antigas [Nyarko *et al.*, 2007]. Mas, quando nos referimos a estudos multielementares de sedimentação antropogênica, o ICP apresenta uma grande superioridade em relação à INAA e XRF. Pois com ICP é possível determinar elementos com os mesmos níveis de detecção, ou até superiores, a INAA e com a vantagem de poder analisar elementos orgânicos [Vyncke *et al.*, 2011]. No entanto, vale ressaltar que nos métodos de INAA e XRF não é necessário dissolver a amostra como ocorre com as várias formas de ICP. Sendo que a INAA ainda continua sendo o método mais utilizado e preferido entre os arqueometristas [Speakman & Glascock, 2007].

A análise química de sedimento para identificar os traços de atividade humana, teve início quase na virada do século XX com o trabalho pioneiro de Olof Arrhenius [Arrhenius, 1929, 1963], assinalando a utilidade do fósforo (P), na sua forma orgânica e inorgânica, como indicador de atividade antropogênica [King, 2008].

De acordo com Barba [Barba, 2007] quando comunidades se estabelecem, os processos de formação natural do solo são antropogenicamente modificados, pois as atividades humanas alteram as propriedades físicas e químicas dos sedimentos através da adição ou modificação dos constituintes orgânicos e inorgânicos. Por exemplo, quando ocorre uma atividade de origem humana, alguns resíduos líquidos podem ser

derramados no solo e absorvidos dependendo da característica deste solo (porosidade). Por esta razão, um enriquecimento diferencial pode ser observado, dependendo da distribuição e diversidade das atividades realizadas, pois estes resíduos decompostos deixam traços de seus elementos constituintes. É neste ponto que as interpretações arqueológicas destas alterações demandam uma abordagem interdisciplinar. Segundo Edit [Edit, 1985], as influências antropogênicas nos sedimentos podem ser reveladas através da determinação da concentração elementar em solos antropogênicos relativos aos níveis de *background* do solo natural.

Diferentes tipos de trabalhos foram realizados por meio da determinação da concentração elementar em solo antropogênico nos últimos anos e mais atenção foi dada à acumulação de elementos, além do fósforo, como resultado da atividade humana. Em muitos estudos, traços de metais como Cu, Fe, Hg, Mn, Pb e Zn foram utilizados como marcadores para áreas funcionais dentro de assentamentos antigos [Parnell & Terry, 2002], onde diferentes padrões de concentração elementar no sedimento dentro do sítio podem refletir em diferentes áreas funcionais [Wilson *et al.*, 2008; Hjulström & Isaksson, 2009].

Em trabalhos publicados [King, 2008] foram estudados o uso de combinações de assinaturas elementares como forma de identificação específica de atividades antropogênicas. Dos elementos citados, destacam-se: o Mg, que é correlacionado as cinzas; K, associado com queima e restos de comida; Ca, em elevadas concentrações é associado a ossos, processamento de comida e dejetos; Sr, encontrado em plantas terrestres, sendo indicador de boa dieta. Na, Mn, Zn e Fe têm sido interpretados como indicadores gerais de atividade humana da mesma forma que o fosfato. Mas, muito mais do que formas de determinação de atividades específicas, as diferenças nas concentrações dos elementos são indicação da existência de atividades humanas no sítio e estudos da concentração elementar em sedimentos são importantes fontes de informação e/ou comprovação da existência da atividade antropogênica.

Neste trabalho, sessenta amostras de sedimento de um abrigo paleoíndio rochoso, localizado em região cárstica no Estado de Minas Gerais, foram fornecidas pelo Prof. Dr. Astolfo Gomes de Mello Araujo do Museu de Arqueologia e Etnologia da USP (MAE-USP). As amostras foram analisadas por INAA e XRD com o propósito de contribuir com os estudos realizados na região. As amostras são provenientes de quatro

das sete quadras escavadas no abrigo, sendo estas G7, H7, H8 e D17. Através da INAA 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. Para a seleção destes elementos levou-se em consideração o potencial iônico e as características nucleares.

Devido à grande quantidade de dados gerados pelos métodos de determinação da concentração elementar, a interpretação dos dados não é possível de ser feita apenas com uma inspeção meramente visual. Para isso, é necessário utilizar ferramentas estatísticas para simplificar a estrutura dos dados auxiliando na sua correlação e interpretação [Santos *et al.*, 2007; Toyota *et al.*, 2008]. Os principais métodos estatísticos utilizados foram a Análise de Conglomerados (*Cluster Analysis*), Análise de Componentes Principais (*Principal Component Analysis* - PCA), Análise Discriminante (*Discriminant Analysis*) e Análise Procrustes (*Procrust Analysis*).

1.2. Área de estudo

O sítio arqueológico Lapa Grande de Taquaraçu é um abrigo paleoíndio rochoso da época Holocena, localizado na margem esquerda do rio Taquaraçu, município de Jaboticatubas em Minas Gerais, distante pouco mais de 60 quilômetros da capital Belo Horizonte. O abrigo possui dimensões aproximadas de 30 m de extensão por 9 m de largura máxima, abertura voltada para oeste e piso alçado 7 m em relação ao rio que o ladeia (Figura 1.1). As datações obtidas por ^{14}C indicam um hiato de ocupação no Holoceno Médio entre 1100 e 8000 anos A.P., à semelhança do que ocorre no sítio Lapa das Boleras [Araujo *et al.*, 2008].

De acordo com as observações de campo do Prof. Dr. Astolfo, as quadras escavadas apresentam uma estratigrafia bastante preservada, o que tornou possível detectar a existência de um pacote arqueológico de aproximadamente 80 cm, com grande densidade de material lítico e faunístico e poucos fragmentos cerâmicos na superfície. De maneira geral, o pacote arqueológico é acinzentado e de aspecto pulverulento, assentado sobre um nível de blocos de calcário, com alguma presença de material arqueológico, atingindo depois uma brecha alterada, de coloração avermelhada e arqueologicamente estéril, que fazia parte do piso original da caverna, Figura 1.2.



Figura 1.1 - Vista geral do sítio Lapa Grande de Taquaraçu [Imagem por Astolfo G. M. Araujo].



Figura 1.2 - Vista superior de uma quadra escavada, na qual se pode observar nítida diferença na coloração do sedimento. O fundo apresenta brecha alterada e as laterais mostram sedimento acinzentado. [Imagem por Astolfo G. M. Araujo].

A época de transição do Pleistoceno para o Holoceno foi caracterizada por uma série de fases distintas marcada por diferentes mosaicos de mudanças de temperatura e taxas de precipitação [Dillehay, 2008]. O período mais seco, caracterizado por expansão nas áreas de savanas durante o Holoceno médio [Pessenda,

et al., 2010], foi um importante fator que pode ter tido sérias consequências na ocupação humana, como o abandono de grandes áreas inicialmente ocupadas por grupos humanos [Araujo, 2005]. Neste contexto, o sítio Lapa Grande de Taquaraçu, embora esteja localizado em região cárstica, mas não situado no carste principal de Lagoa Santa [Oliveira, *et al.*, 2012] o qual foi amplamente explorado por Peter Lund [Guimarães & Holten, 1997], desempenha um importante papel a respeito do abandono do carste nesta região por estar localizado próximo a uma fonte de água perene que, provavelmente, permaneceu ativa durante o período de maior seca, sendo uma opção de refúgio/ocupação para os povos daquela época.

O carste ao qual o abrigo Lapa Grande de Taquaraçu está inserido faz parte da formação Serra de Santa de Helena que, por sua vez, juntamente com as formações Jequitaí, Sete Lagoas, Lagoa do Jacaré, Serra da Saudade e Três Marias, fazem parte do Grupo Bambuí, que é uma espessa sucessão carbonática [Dardenne, 1981] da Bacia do São Francisco, a qual cobre uma extensa área do Cráton do São Francisco, unidade geotectônica Neoproterozóica formada em decorrência da orogenia Brasileira [Alkmin, 2001].

Carste é a denominação dada por camponeses a uma paisagem da atual Croácia e Eslovênia, marcada por rios subterrâneos com cavernas e superfície acidentada dominada por depressões com paredões rochosos, designando topografia característica oriunda da dissolução química de certos tipos de rochas. Para que sejam formados os sistemas cársticos é necessário, a existência de algumas condições básicas, as principais são: 1 - existência, na superfície ou próxima dela, de espessura considerável de rochas solúveis que devem ser fissuradas e fraturadas para permitir a passagem fácil da água através dela, serem maciças e resistentes; 2 – a região deve receber quantidade moderada de precipitação, pois a dissolução da rocha só pode ocorrer se houver água em quantidade suficiente e; 3 - a amplitude topográfica ou altura da área acima do nível do mar deve ser elevada para permitir a livre circulação das águas subterrâneas, permitindo seu escoamento através da rocha [Christofolletti, 1980].

Rocha solúvel é aquela que após sofrer intemperismo químico produz pouco resíduo insolúvel. Entre as rochas mais favoráveis à carstificação encontram-se as rochas carbonáticas (calcário, mármore e dolomita) cujo principal mineral a calcita (e/ou dolomita), dissocia-se nos íons Ca^{2+} e/ou Mg^{2+} e CO_3^{2-} pela ação da água. Rochas

constituídas por halita e/ou gipsita, apesar da alta solubilidade, originam sistemas cársticos somente em situações especiais, como em áreas áridas e semiáridas, pois seu intemperismo sob clima úmido é tão rápido que não permite pleno desenvolvimento do carste.

Os agentes corrosivos das rochas são as águas da chuva, acidificadas inicialmente com o CO₂ atmosférico, que sofrem um grande enriquecimento em ácido carbônico quando passam pelo solo, pois a respiração das raízes das plantas e a decomposição de matéria orgânica resultam em elevado teor de CO₂ no solo. O ácido carbônico é quase totalmente consumido nos primeiros metros de percolação da água de infiltração no pacote rochoso, sendo que, nas partes mais profundas, resta somente uma pequena parcela deste ácido para dissolver a rocha [Teixeira *et al.*, 2008]. Como resultado são formadas paisagens características, como mostrado na Figura 1.3.

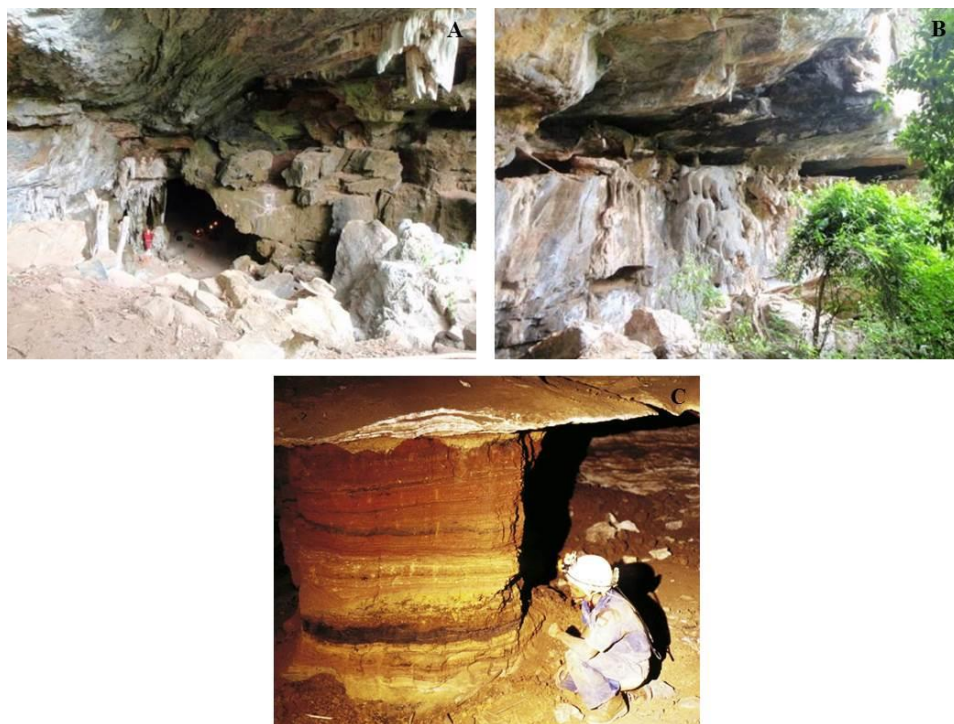


Figura 1.3 - Paisagens cársticas, A e B Lapa do Mosquito (Minas Gerais) e C Campo Formoso (Bahia) [Imagens A e B [Zogbi, 2008]; Imagem C modificada de [Auler *et al.*, 2009]].

2. OBJETIVOS

O objetivo deste trabalho foi caracterizar amostras de sedimento do sítio arqueológico Lapa Grande de Taquaraçu por meio dos métodos de análise por ativação com nêutrons instrumental (INAA) e difratometria de Raios X (XRD). Os resultados experimentais obtidos tiveram como propósito obter um banco de dados, preliminar, com as características físicas e químicas de sedimentos provenientes da região próxima ao carste de Lagoa Santa, MG. Além de contribuir com os estudos arqueológicos que foram e estão sendo realizados por arqueólogos, permitindo confirmar ou levantar hipóteses sobre a forma de ocupação/abandono do carste da região em estudo.

3. ASPECTOS TEÓRICOS DAS TÉCNICAS UTILIZADAS

3.1. Análise por Ativação com Nêutrons (NAA)

3.1.1. Histórico

A Análise por Ativação com Nêutrons (NAA) é um método de determinação, qualitativa e quantitativa, de elementos baseado na medida da radiação emitida por radioisótopos que tenham sido formados, direta ou indiretamente, através de bombardeamento com nêutrons [IAEA, 1998]. Mesmo a diferentes taxas de formação, todos os elementos estáveis têm propriedades adequadas para formar isótopos radioativos, os quais são caracterizados por suas constantes de decaimento e pelo tipo e energia da radiação emitida.

A técnica de NAA é frequentemente caracterizada como sendo uma técnica “madura” [Bode, 2011] devido ao estágio de desenvolvimento atingido, no qual os problemas iniciais da técnica foram superados, pois são bem compreendidos seus princípios e quase não há aspectos fundamentais do método que necessite maior desenvolvimento.

Como o próprio nome da técnica sugere o fator primordial em NAA são os nêutrons utilizados para ativar as amostras. A descoberta desta partícula se deve a James Chadwick (1891-1974), que em 1932 publicou suas observações em um pequeno artigo de meia página com o título *Possible Existence of a Neutron* [Chadwick, 1932]. Após a descoberta de Chadwick, grandes e importantes trabalhos foram realizados na área nuclear, dentre eles está a descoberta da radioatividade artificial em 1934 por Frédéric (1900-1958) e Irène Joliot Curie (1897-1956) [Curie & Joliot, 1934].

Ainda em meados dos anos de 1930, baseado nos dados do casal Joliot-Curie a respeito do uso de partículas carregadas utilizadas para ativar elementos leves, o físico italiano Enrico Fermi (1901-1954) observou que parecia conveniente tentar o bombardeamento de diversos elementos com nêutrons. No entanto, vale ressaltar que as fontes de nêutrons disponíveis nos anos de 1930 eram basicamente fontes isotópicas,

dentre alguns exemplos estão o $^{226}\text{Ra}(\text{Be})$ e $^{241}\text{Am}(\text{Be})$, de baixa intensidade produzindo nêutrons com energias de 3 a 4 MeV e um fluxo da ordem de $10^6\text{--}10^8 \text{ n cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ [Travesi, 1975]. Mesmo assim, Fermi se tornou um dos pioneiros a produzir radioisótopos artificiais através da irradiação com nêutrons [Fermi *et al.*, 1934].

Seguindo as mesmas linhas de pesquisa de Fermi, George C. de Hevesy (1885-1966) realizou seus experimentos e em 1936, junto com sua aluna Hilde Levi (1909-2003), observaram que ao irradiar sais de elementos terras raras com uma fonte de $\text{Ra}(\text{Be})$ estes se tornavam altamente radioativos e que a radiação emitida, pelos diferentes elementos, diminuía com constantes de tempo diferentes [Hevesy & Levi, 1936]. Este evento marca o surgimento da NAA, e ambos, Hevesy e Levi, perceberam o potencial para identificação qualitativa e quantitativa dos elementos em uma amostra através da medição das diferentes radiações e meias vidas dos elementos radioativos. Em 1943 Hevesy e Levi receberam o Prêmio Nobel de Química pelo desenvolvimento do método de análise e pelo uso de traçadores radioativos [Munita, 2005a].

Em 1938 Seaborg e Livingood, utilizando o ciclotron Lawrence da Universidade da Califórnia em Berkley, foram os primeiros a utilizar a NAA para determinação elementar em material biológico, onde determinaram enxofre em papel através da reação $^{32}\text{S}(\text{n,p})^{32}\text{P}$ [Ehmann & Vance, 1996].

A NAA começou a se difundir em diversos laboratórios, onde o grande polo de conhecimento científico ocorreu principalmente nos Estados Unidos, impulsionado pelo pós-guerra e devido ao advento dos primeiros reatores nucleares na década de 1940. Após a Segunda Guerra Mundial, Brown e Goldberg empregaram um novo método utilizando fontes de alta intensidade para determinar micro quantidades de Gálio e Paládio presentes em meteoritos férreos, utilizando o reator nuclear do *Argonne National Laboratory* em Chicago, o qual era capaz de fornecer um fluxo de nêutrons da ordem de $10^{12} \text{ n cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ [Brown & Goldberg, 1949].

Boyd em 1949 [Boyd, 1949] sugeriu o termo análise por radioativação ou, mais sucintamente, análise por ativação para o procedimento de determinação de pequenas quantidades de elementos baseado na detecção de sua radioatividade induzida, apresentou uma breve discussão e um exemplo de análise, sobre a utilização de reatores

nucleares como fonte de nêutrons. Oficialmente a técnica passa a ser chamada de NAA a partir desse momento.

Na década seguinte, nos anos de 1950, a detecção de elementos traços foi explorada, inicialmente, através da análise de decaimentos radioativos e pelas características da radiação emitida e, principalmente, fazendo uso da separação radioquímica (RNNA) de amostras ativadas, a qual nessa época era uma necessidade para se determinar um elemento específico de interesse devido à capacidade limitada dos instrumentos em determinar as atividades que eram próximas.

Por volta de 1955 surgem os primeiros espectrômetros de cintilação comerciais, constituídos de um cristal de Iodeto de Sódio dopado com Tálcio NaI(Tl), dotados com analisadores multicanais [Morrison & Cosgrove, 1955]. Pouco mais tarde a técnica de NAA, fazendo uso de instrumentos capazes de melhor discernimento das energias emitidas pelos radioisótopos formados, recebeu o nome de Análise por Ativação com Nêutrons Instrumental (INAA), dando maior impulso à técnica para solução de diversos problemas na determinação quantitativa de elementos [Chauvin & Lévêque, 1956].

No início dos anos de 1960, a INAA ganha um novo impulso com o advento dos detectores semicondutores de alta resolução para energias da radiação- γ , detector de Ge(Li), dotados com uma grande quantidade de analisadores multicanais (2048 ou 4096 canais). A utilização desses tipos de detectores tornou possível a identificação de diversos radioisótopos numa mistura, através da medida direta de sua radioatividade, tornando viável a análise multielementar de amostras com baixa concentração de elementos, pois esses detectores eram capazes de diferenciar energias de 2 a 4 keV em espectros complexos de raios- γ [Prussin *et al.*, 1965].

Os métodos estatísticos e matemáticos utilizados na interpretação dos dados e resultados das análises também foram de grande importância para o desenvolvimento da NAA. Uma solução para diversas questões, como minimização de erros de contagem, auto atenuação de raios-gama e exatidão das medidas, dentre outros, foi a utilização de padrões internos proposto por Leliaert e colaboradores [Leliaert *et al.*, 1958], que usaram o Mn como padrão para determinar V em uma liga de aço de alta pureza.

Nos anos seguintes surgiram diversas publicações tratando dos aspectos teóricos, matemáticos e estatísticos envolvidos em análise por ativação [Bowen & Gibbons, 1963; De Soete, 1972; Travesi, 1975], contribuindo para melhorias na sofisticação e sensibilidade nas medidas nucleares.

Após o estabelecimento dos princípios teóricos, o foco dos trabalhos envolvendo NAA se voltou para a questão da qualidade e uso do método no desenvolvimento e certificação de materiais de referência para diversas agências [Greenberg *et al.*, 1995; Kawamura *et al.*, 2000]. Uma forma de exercício para verificação e garantia da qualidade analítica é o de intercomparação, organizado pela Agência Internacional de Energia Atômica (IAEA), entre os laboratórios que utilizam NAA [Parr *et al.*, 1998; Menezes *et al.*, 2003].

Todos esses desenvolvimentos contribuíram para o aprimoramento da técnica de NAA, onde estão bem compreendidos seus princípios físicos, principais fontes de erros e metodologias adequadas dependendo do tipo de material a ser analisado, além das vantagens de ser uma técnica multielementar de grande acurácia, também possui a vantagem de utilizar pouca quantidade de amostra e, dependendo do caso, a técnica é considerada não destrutiva. Por tudo isso, a NAA, mais especificamente a INAA, encontra grande aplicação em diversas áreas do campo científico, como o estudo de nutrientes em alimentos [Parengan *et al.*, 2010], nas áreas biológicas [Avino *et al.*, 2011], forense [Sedda & Rossi, 2011], biomonitoramento [Seo *et al.*, 2012] e grandemente na área geológica e arqueológica [Hazenfratz *et al.*, 2012].

3.1.2. Princípio físico da NAA

A ativação de um elemento ocorre mediante reações nucleares, que podem ser definidas como a transformação induzida de núcleos estáveis em instáveis pela interação destes com partículas originadas do núcleo dos átomos e essas partículas podem ser de diversos tipos (prótons, nêutrons, deutério, partículas alfa, fótons, etc.). Quando um elemento se torna ativo isso causa a emissão de partículas, que podem ser iguais ou distintas às aquelas que iniciaram toda a reação, dando origem a novos núclídeos que geralmente são instáveis e, assim, radioativos. Neste trabalho as reações de

interesse são aquelas causadas mediante a irradiação com nêutrons, visto que a interação dos nêutrons com a matéria é a base da ativação dos núcleos utilizados em NAA.

Quando um feixe de nêutrons atinge um material de qualquer tipo, os nêutrons irão interagir diretamente com os núcleos dos elementos que constituem este material [Glascock & Neff, 2003]. Se um nêutron, ao se aproximar de um núcleo é capturado pela ação das forças nucleares, que são forças intensas, mas de baixo alcance (10^{-13} cm), haverá, formação de um núcleo composto excitado, que terá um excesso de energia dado por:

$$\Delta E = E_{cn} + E_l \quad \text{Equação 3.1}$$

Onde:

ΔE é o excesso de energia;

E_{cn} é a energia cinética do nêutron;

E_l é a energia de ligação do nêutron.

O núcleo composto é instável e quase instantaneamente (10^{-12} - 10^{-16} s) após a captura do nêutron, se decompõe emitindo seu excesso de energia. As diferentes formas do núcleo se decompor darão origem aos diferentes tipos de interações que podem ocorrer entre os nêutrons e a matéria. A equação geral, a seguir, representa a absorção de um nêutron (n) pelo núcleo (X), a formação de um núcleo composto (X + n) e a emissão do excesso de energia na forma de partículas ou fótons [Travesi, 1975].



Para que o núcleo composto volte a sua configuração energética estável, a forma mais simples é através da emissão da mesma partícula que absorveu, ou seja, o

nêutron. Se for mantido o princípio de conservação da energia cinética, a soma das energias cinéticas de ambas as partículas é preservada, antes e após a reação, o processo recebe o nome de reação elástica, representado por (n, n) , onde o núcleo resultante é o mesmo núcleo estável original.

Se as somas das energias cinéticas do nêutron e do núcleo não se conservam, antes e após a reação, o núcleo resultante pode atingir um estado excitado, após o núcleo composto emitir seu excesso de energia. Este processo é chamado reação inelástica, e o núcleo resultante pode ser radioativo ao permanecer no estado excitado.

Ainda se tratando da reação inelástica, ou seja, quando há troca de energia entre o nêutron incidente e o núcleo estável, o núcleo composto formado pode decair para um estado energético mais baixo, emitindo diferentes tipos de partículas nucleares ao invés de emitir um nêutron. Se o núcleo composto emitir uma partícula alfa a reação será representada pelo símbolo (n, α) , se emitir um próton (n, p) , se emitir nêutrons $(n, 2n)$ e as reações serão denominadas nêutron-alfa, nêutron-próton e nêutron-2 nêutrons. Este tipo de reação recebe o nome de reação de transmutação ou reação de produção de partículas, onde o núcleo resultante é diferente do núcleo original e geralmente radioativo.

Em alguns casos, o núcleo composto pode se dividir em dois núcleos com massas semelhantes, produzindo uma reação de fissão (n, f) , emitindo uma grande quantidade de energia (~ 200 MeV) no qual os núcleos resultantes, chamados de produtos de fissão, são altamente radioativos.

Finalmente, pode ocorrer um caso no qual o núcleo composto emite raio gama, produzindo a reação nêutron-gama (n, γ) ou reação de captura radioativa. Neste caso o núcleo resultante é um isótopo, portanto, radioativo do mesmo núcleo original, e este tipo de reação desempenha um papel de fundamental importância na análise por ativação com nêutrons [Travesi, 1975; Frontasyeva, 2011].

A reação (n, γ) ocorre quando um nêutron de baixa energia (termalizado) é capturado pelo núcleo e imediatamente após a captura (10^{-15} s) são emitidos raios- γ prontos (*prompt gamma*). Após a emissão do raio- γ pronto, é formado o núcleo resultante, que é um núcleo radioativo do mesmo elemento que absorveu o nêutron e

decai por emissão de raios- γ de acordo com sua meia vida para um núcleo estável. Um exemplo típico dessa reação é a seguinte:



A Figura 3.1 é uma representação esquemática da sequência de eventos que ocorrem na captura radioativa (n, γ) desde o momento em que o nêutron é capturado até o momento em que o radioisótopo formado decai para um núcleo estável.

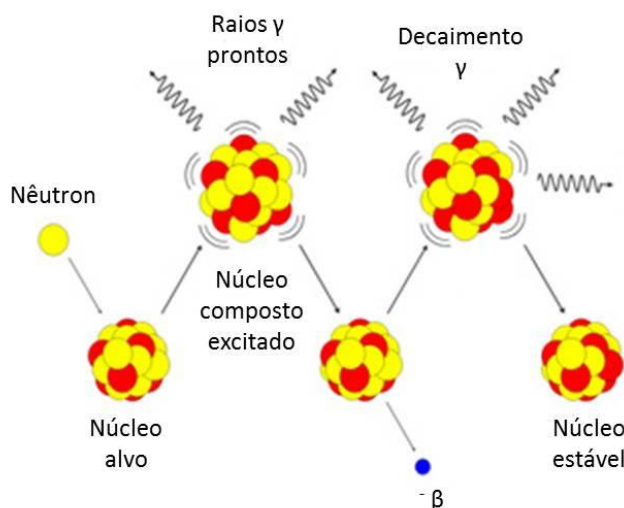


Figura 3.1 - Esquema da reação de captura radioativa (n, γ) [Modificado de Kim *et al.*, 2013].

A energia dos raios- γ de decaimento e a meia vida, tempo necessário para que metade dos núcleos radioativos presentes numa amostra deixem de ser radioativos, são característicos de cada radioisótopo e formam a base da espectrometria gama utilizando INAA [Glascock, 1992].

Conforme exposto anteriormente, dentre os diferentes tipos de reações que podem ocorrer, quando a matéria é submetida a um fluxo de nêutrons, aquela de maior interesse em análise por ativação é a reação de captura de nêutron e emissão de raios-gama (n, γ), e para o processo de ativação a energia cinética dos nêutrons incidentes e a seção de choque dos elementos desempenham um papel de fundamental importância, pois este tipo de reação tem maior probabilidade de ocorrer com nêutrons térmicos e para elementos que apresentam maior seção de choque para captura de nêutrons.

De modo geral há três tipos de nêutrons produzidos nos reatores nucleares que podem ser diferenciados através de sua energia cinética, estes são:

(I) Nêutrons rápidos, liberados na fissão do ^{235}U , sua energia varia de 100 keV a 20 MeV e com uma fração máxima em 2 MeV. Esses nêutrons são desacelerados por interações, mediante sucessivos choques, com um moderador, geralmente o hidrogênio da molécula de H_2O . Estes nêutrons têm maior probabilidade de causarem uma reação em cadeia de fissão no ^{235}U e estão mais próximos do núcleo do reator.

(II) Nêutrons epitérmicos, estes nêutrons possuem energias entre 0,5 eV e 100 keV e estão em processo de desaceleração por colisões com o moderador.

(III) Nêutrons térmicos, são nêutrons que estão em equilíbrio térmico com os átomos do moderador. A velocidade desses nêutrons é descrita pela distribuição Maximiliana, com uma velocidade mais provável de 2200 m s^{-1} a 20°C , correspondendo a uma energia de 0,025 eV [Greenberg *et al.*, 2011].

A interação do nêutron com o núcleo alvo pode ser expressa quantitativamente em termos de seção de choque (*cross section*) que, genericamente, é a probabilidade de que ocorra a reação nuclear. A seção de choque também pode ser expressa em termos de área, a qual deve ser precisamente atingida pelo nêutron para que a reação nuclear ocorra. O barn (10^{-24} cm^2) é a unidade da seção de choque, a qual varia de acordo com a energia do nêutron incidente e de núcleo para núcleo [IAEA, 2003]. Como pode ser observado no gráfico abaixo, Figura 3.2, a reação de captura radioativa, a de fundamental importância em INAA, apresenta maior probabilidade de ocorrência, maior seção de choque, quando a energia do nêutron incidente está na faixa dos nêutrons térmicos.

Dando origem a um radioisótopo do elemento E, de mesmo número atômico, mas com massa atômica acrescida de uma unidade.

A equação [3.4] pode ser escrita de forma simplificada,



onde K é o número de átomos do elemento ${}^A_Z E$ que se transforma no radioisótopo ${}^{A+1}_Z E$ pela captura do nêutron (n), e L é o número de átomos ${}^{A+1}_Z E$ produzido.

O número de átomos do elemento L que se transformam por unidade de tempo, F_L , é proporcional ao fluxo de nêutrons (ϕ) e ao número de átomos existentes do elemento estável K, que será chamado de N, sendo a seção de choque (σ) a constante de proporcionalidade. Assim:

$$F_L = \sigma \phi N \quad \text{Equação 3.6}$$

O radioisótopo formado, L, é radioativo e se desintegra proporcionalmente ao número de átomos da amostra (N) multiplicado por sua constante de semidesintegração λ . Então, a velocidade de formação por unidade de tempo dos átomos do radioisótopo L (N_L), é dado pela velocidade de formação menos a de desintegração, e podemos expressar da seguinte forma:

$$\frac{dN_L}{dt} = F_L - \lambda N \quad \text{Equação 3.7}$$

Substituindo F_L por seu valor da equação [3.6], temos:

$$\frac{dN_L}{dt} = \phi\sigma N - \lambda N_L \quad \text{Equação 3.8}$$

Resolvendo a equação diferencial e integrando-a entre os limites $t = 0$ e $t = t$, é possível conhecer o número de átomos radioativos existentes no tempo t , a partir da irradiação. A constante de integração C é calculada substituindo-a na expressão da integral pelas condições iniciais $t = 0$ e $N_1 = 0$, isto é, no início da irradiação não existia nenhum átomo radioativo.

Assim, o resultado é:

$$N_L = \frac{\phi\sigma N}{\lambda} (1 - e^{-\lambda t}) \quad \text{Equação 3.9}$$

Passando λ para o primeiro termo e considerando que $N_L\lambda$ é a atividade do radioisótopo no tempo t , teremos:

$$A_t = N\phi\sigma(1 - e^{-\lambda t}) \quad \text{Equação 3.10}$$

Ou de forma semelhante,

$$A_t = N\phi\sigma[1 - \exp(-\lambda t)] \quad \text{Equação 3.11}$$

onde:

A_t é a atividade produzida pelo radioisótopo L expressa em desintegração por segundo (dps) no tempo t de irradiação;

N, número de átomos do núcleo bombardeado existente na amostra;

σ , seção de choque para o elemento considerado, com unidade em barns (10^{-24} cm^2);

λ , constante de desintegração do núcleo radioativo formado;

ϕ , fluxo de nêutrons expressado por $\text{n cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$.

A equação [3.11] expressa a atividade do isótopo produzido na irradiação, se temos em conta que o número de átomos N do elemento estável na amostra irradiada é dado por:

$$N = \frac{N_A W \theta}{M} \quad \text{Equação 3.12}$$

onde,

N_A , número de Avogadro;

W, peso do elemento existente na amostra irradiada;

θ , abundância isotópica do elemento que sofre a reação nuclear;

M, peso atômico do elemento considerado.

Substituindo o valor de N, dado na equação [3.12] acima, na equação [3.11], e colocando os valores de λ em função da meia vida $T_{1/2}$, temos que:

$$A_t = \frac{N_A W \theta \phi \sigma \left[1 - \exp \left(-t \ln 2 / T_{1/2} \right) \right]}{M} \quad \text{Equação 3.13}$$

Esta equação é denominada equação geral de ativação, a qual expressa a atividade absoluta produzida durante a irradiação do elemento em função dos parâmetros que figuram no segundo membro da equação [Travesi, 1975].

No entanto, se certo tempo (t_1) é decorrido entre o término da irradiação e o momento da medida, será necessária uma correção, que é feita através da expressão da desintegração radioativa, que é:

$$\exp\left(-t_1 \ln 2/T_{1/2}\right) \quad \text{Equação 3.14}$$

que ao ser introduzida na equação [3.13] nos dá a equação geral de ativação corrigida pela desintegração radioativa.

$$A = \frac{N_A W \theta \phi \sigma \left[1 - \exp\left(-t \ln 2/T_{1/2}\right)\right] \exp\left(-t_1 \ln 2/T_{1/2}\right)}{M} \quad \text{Equação 3.15}$$

Esta é a equação base da Análise por Ativação com Nêutrons [3.15]. E através da reordenação desta equação, podemos calcular a massa do elemento (W) existente na amostra irradiada, através da medida de sua atividade (A), assim:

$$W = \frac{AM}{N_A \theta \phi \sigma \left[1 - \exp\left(-t \ln 2/T_{1/2}\right)\right] \exp\left(-t_1 \ln 2/T_{1/2}\right)} \quad \text{Equação 3.16}$$

Alguns autores, na determinação da atividade do radioisótopo, levam em consideração a eficiência do detector (z) utilizado nas medidas, assim a equação para determinação da atividade seria [De Soete *et al.*, 1972]:

$$A = \frac{N_A W \theta \phi \sigma_z}{M} \left(1 - e^{\frac{-\ln 2 t_1}{T_{1/2}}} \right) \quad \text{Equação 3.17}$$

Para se determinar a concentração de um dado elemento utilizando o método absoluto é necessário conhecer com boa exatidão os valores do segundo membro da equação [3.16]. Porém, esses dados nucleares podem variar, visto que o fluxo de nêutrons no reator pode sofrer alterações, e alguns dados, como σ , ocasionalmente são incertos [De Corte & Simonits, 2003]. Essas possíveis variações difíceis de controlar no método absoluto fazem com que este seja pouco utilizado na determinação de concentrações elementares e, preferencialmente, se use o método comparativo.

Método comparativo

No método comparativo a amostra com concentração elementar desconhecida é irradiada simultaneamente com uma amostra padrão, que possui concentração elementar conhecida. A atividade relativa na amostra e no padrão é medida utilizando-se os mesmos parâmetros experimentais, o mesmo detector e nas mesmas condições geométricas para ambas as amostras. Ao se manter as mesmas condições de irradiação e de medida das atividades utilizando as mesmas condições geométricas do detector, é possível evitar as inconveniências inerentes ao método absoluto, como por exemplo, a heterogeneidade do fluxo de nêutrons, seção de choque e a eficiência do detector [Greenberg *et al.*, 2011], pois nestas condições, todos os parâmetros nucleares e da irradiação que intervém na equação [3.17] são análogos para a amostra e para o padrão, independentemente de seus valores absolutos.

Assim aplicando a equação [3.17] para a amostra com concentração desconhecida e para o padrão, teremos:

$$A_a = \frac{N_A W_a \theta \phi \sigma z}{M} \left(1 - e^{\frac{-\ln 2 t_1}{T_{1/2}}} \right) \quad \text{Equação 3.18}$$

$$A_p = \frac{N_A W_p \theta \phi \sigma z}{M} \left(1 - e^{\frac{-\ln 2 t_1}{T_{1/2}}} \right) \quad \text{Equação 3.19}$$

Onde, os índices a e p referem-se à amostra e ao padrão respectivamente.

Dividindo a equação [3.18] pela [3.19] e para o tempo de decaimento $t = 0$, pode-se observar que as constantes do segundo termo se cancelam, assim a equação [3.20] é a relação de [Boyd, 1949]:

$$\frac{A_a}{A_p} = \frac{W_a}{W_p} \rightarrow W_a = \frac{A_a W_p}{A_p} \quad \text{Equação 3.20}$$

Porém as amostras e os padrões, na realidade, são medidos em diferentes tempos de decaimento, por tanto, seguindo a lei do decaimento radioativo, tem-se:

$$W_a = \frac{A_a W_p}{A_p} \left(e^{\frac{\ln 2 (t_a - t_p)}{T_{1/2}}} \right) \quad \text{Equação 3.21}$$

A determinação qualitativa e quantitativa dos radioisótopos formados é feita por detectores de alta resolução que medem com grande precisão a energia dos gamas de decaimento dos elementos presentes na amostra radioativa. Os detectores empregados, geralmente são de cristais de Ge(Li) ou Ge hiperpuro (HPGe) e estão acoplados a sistemas eletrônicos de multicanais.

Quando a radiação incidente interage com o cristal do detector isso gera pulsos, devido à ionização causada no cristal, que são amplificados, coletados e armazenados pelos analisadores multicanais na forma de espectros de energia. A interpretação do espectro é feita através de *softwares* específicos, que localizam os picos dos raios-gama, determinam suas energias e calculam suas áreas (que é proporcional a atividade).

A intensidade da radiação emitida em relação àquela detectada pelo equipamento, dependerá de certas características inerentes ao próprio instrumento utilizado na medida, dentre estes, podemos apontar a eficiência do detector, arranjo geométrico, efeitos de espalhamento e auto absorção de radiação [Toyota, 2009].

A tabela 3.1 abaixo apresenta algumas características dos radioisótopos que foram determinados por INAA neste projeto utilizando o método comparativo [Munita, 2005a].

3.2. Difração de raios X

A difração de raios X (XRD) é um método utilizado para determinar as fases cristalinas presentes nos materiais, utilizando uma fonte incidente de raios X que ao interagirem com os elétrons dos átomos sofrem espalhamento coerente. Um material cristalino é aquele no qual seus átomos estão situados em um arranjo repetitivo ou periódico ao longo de grandes distâncias interatômicas. Os átomos num material cristalino se posicionam em um padrão de empacotamento repetitivo tridimensional, no qual cada átomo é circundado por seus átomos vizinhos mais próximos e as propriedades destes sólidos cristalinos dependem grandemente da estrutura cristalina do material, ou seja, da maneira em que os átomos, íons, ou moléculas estão espacialmente arranjados [Callister, 2007; Van Valck, 2000].

Tabela 3.1 - Características nucleares dos radioisótopos determinados por INAA utilizando o método comparativo.

Elemento	Radioisótopo	T _{1/2}	E _γ (keV)
Ce	¹⁴¹ Ce	32,5 d	145,4
Co	⁶⁰ Co	5,27 a	1332,5
Cr	⁵¹ Cr	27,72 d	320,1
Cs	¹³⁴ Cs	2,06 a	795,8
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	^{177m} 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
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	1115,5

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

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

Como muitos tipos diferentes de materiais podem formar cristais, tais como sais, minerais, metais, inorgânicos, orgânicos e biológicos, as técnicas que utilizam raios X têm desempenhado um papel de fundamental importância em diversas áreas do

campo científico. Tais desempenhos, bem como os aspectos mais importantes a respeito da técnica de XRD serão discutidos na seção a seguir.

3.2.1. Raios X

Os raios X, que foram descobertos pelo físico alemão Wilhelm Conrad Röntgen em 1895 [Arruda, 1996], são ondas eletromagnéticas que possuem comprimentos de onda (λ) pequenos, inferiores ao ultravioleta, mas superiores aos raios-gama e altas energias.

Toda radiação eletromagnética é caracterizada por seu comprimento de onda (λ) ou por sua frequência (ν) ou pela energia de seu fóton (E). As equações a seguir representam a relação entre essas quantidades:

$$\nu = \frac{c}{\lambda} \quad \text{Equação 3.22}$$

$$E = h\nu \quad \text{Equação 3.23}$$

Onde, c é a velocidade da luz e h é a constante de *Planck*.

No espectro eletromagnético a região na qual o raio X está situado é entre 0,1 e 100 Å ($1\text{Å} = 10^{-10} \text{ m}$). Em termos de energia, a região dos raios X cobre um intervalo de aproximadamente 0,1 a 100 keV. A energia equivalente de um fóton, como por exemplo, os de raios X, são determinados através da combinação das equações anteriores, onde:

$$E = \frac{hc}{\lambda} \quad \text{Equação 3.24}$$

Inserindo os valores das constantes na equação acima, obtém-se:

$$E = \frac{12,398}{\lambda} \quad \text{Equação 3.25}$$

Onde, E está em keV e λ em Å [Kittel, 2005]. Utilizando a energia da banda do CuK α , com valor em torno de 8,046 keV, obtém-se um comprimento de onda (λ) que corresponde a $12,398/8,046 = 1,541\text{Å}$ [Jenkins & Snyder, 1996]. Este comprimento de onda (1,541Å) é o utilizado por difratômetros comerciais que utilizam um filamento de Cu para gerar os raios-X.

Sendo uma radiação eletromagnética, os raios X possuem muitas propriedades semelhantes às outras radiações do espectro eletromagnético e estão sujeitos aos mesmos efeitos, tal qual, por exemplo, a luz visível. Ambas viajam em linha reta, não são desviadas por campos elétricos ou magnéticos, mas podem sofrer interferências, serem refletidas, difratadas, refratadas, e absorvidas [Pollard *et al.*, 2007].

Dentre os efeitos que os raios X podem sofrer, a difração é uma das mais importantes, visto que com esta técnica, utilizando comprimentos de onda conhecidos, é possível determinar o arranjo dos átomos nos compostos sólidos, comprimentos e ângulos de difração [Atkins & Jones, 2001], estruturas cristalinas de sedimentos e materiais argilosos presentes em registros arqueológicos, tais como cerâmicas, urnas funerárias, etc. [Munayco & Scorzelli, 2012]. Geralmente em espectroscopia convencional utilizando raios X o intervalo de comprimento de onda utilizado fica restrito a 0,1 e 25 Å [Hooler *et al.*, 2009].

Embora os raios X sejam utilizados mais amplamente na determinação de fases cristalinas de metais e cerâmicas, a técnica também encontra grande aplicação na área biológica, visto que grande parte do conhecimento sobre as estruturas de moléculas, como as proteínas, é devido ao emprego de análises utilizando raios X [Deisenhofer *et al.*, 1984; Engh & Huber, 1991; Katona *et al.*, 2003].

3.2.2. Produção dos raios X, interferências e Lei de Bragg

Diferente dos raios-gama e algumas partículas como a α (núcleo de He) e os nêutrons que têm origem no núcleo dos átomos, os raios X são gerados nas transições eletrônicas que ocorrem na eletrosfera dos átomos.

A produção da radiação X ocorre de duas formas distintas principais. A primeira se dá quando um elemento é bombardeado com um feixe de elétrons de altas energias, estes são desacelerados pelos elétrons atômicos do elemento alvo, onde é obtido um espectro de radiação contínua, também chamados de raios X de freamento ou de *Bremsstrahlung*. A segunda ocorre quando uma partícula ou um fóton incidente atinge o elétron da camada de valência do átomo, com energia cinética superior à energia de ligação do elétron atômico, podendo ocorrer a ejeção do elétron ligado de sua posição, deixando uma vacância e promovendo o átomo a um estado energético excitado. Uma forma de o átomo excitado atingir a estabilidade energética é pela transição eletrônica, onde um elétron dos orbitais mais externos preenche a vacância previamente gerada. A diferença de energia do estado final e inicial do elétron transferido pode ser emitida na forma de um fóton de raio X. Estes tipos de raios X são chamados de raios X característicos [Jenkins & Snyder, 1996].

Para que ocorra a difração, a onda eletromagnética incidente deve ser da ordem de grandeza das distâncias interatômicas e ser espalhada pela matéria, de forma coerente, ou seja, sem que haja perda de energia no processo de colisão e é consequência das interações de interferência entre duas ou mais ondas.

Os tipos de interferências que podem ocorrer entre ondas são as construtivas e destrutivas e a forma da onda resultante depende da fase relativa das duas ondas. A Figura 3.3 é uma representação esquemática para a interação do tipo construtiva. Assim, considerando duas ondas, 1 e 2, com o mesmo comprimento de onda e que se encontram em fase na origem O e O', após o espalhamento passam a percorrer trajetórias diferentes. Se após o espalhamento as ondas ainda permanecerem em fase, o que dependerá da diferença entre os comprimentos das trajetórias das ondas espalhadas, como indicado pelas ondas 1' e 2', diz-se que elas se reforçam ou que interferem, uma na outra, de maneira construtiva. Isso ocorre porque a diferença no comprimento das

trajetórias corresponde a um número inteiro de comprimentos de onda. Como resultado, quando se somam as amplitudes, tem-se uma onda como a mostrada na Figura 3.3.

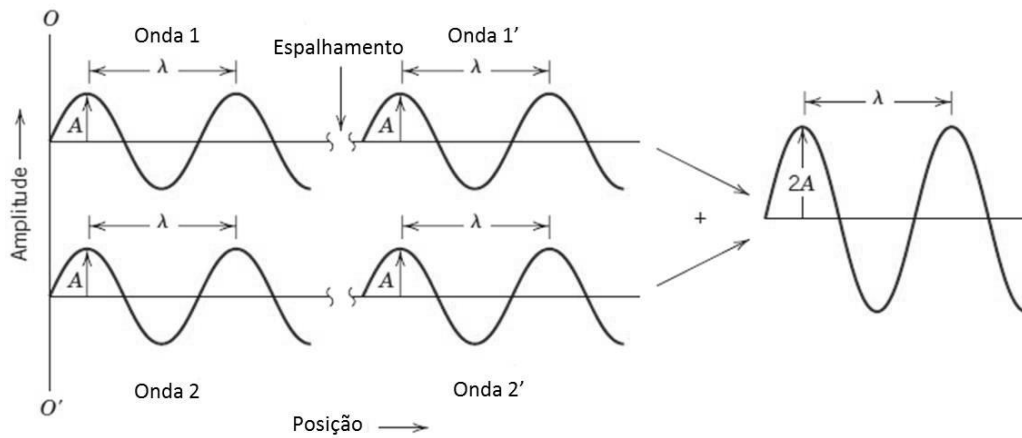


Figura 3.3 - Interação construtiva entre ondas [Modificado de Callister, 2007].

A interferência destrutiva, Figura 3.4, é aquela na qual a diferença entre os comprimentos das trajetórias, após o espalhamento, é um número inteiro de meios comprimentos de onda, ou seja, as ondas que sofreram espalhamento estão fora de fase. Assim, as amplitudes se cancelam mutuamente, interferindo de forma destrutiva.

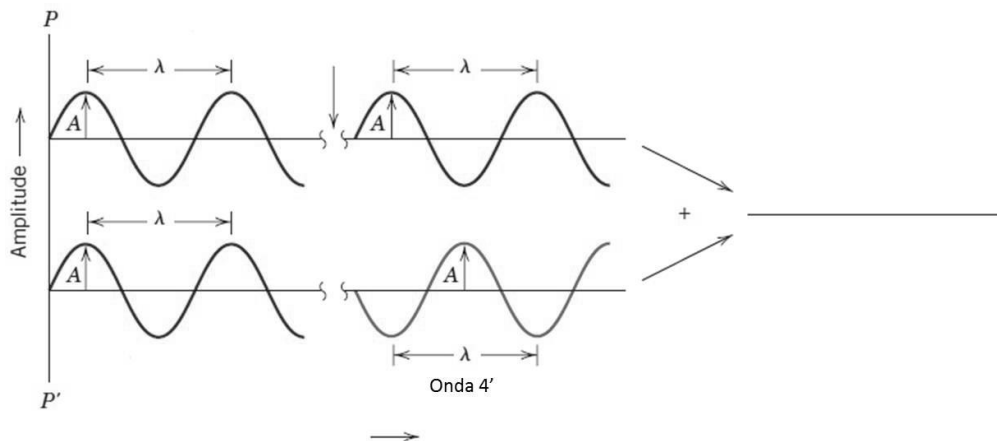


Figura 3.4 - Interação destrutiva entre ondas [Modificado de Callister, 2007].

Como explanado anteriormente, para que ocorra a difração é necessário que as ondas, após o espalhamento, estejam em fase e as condições geométricas para que

isso ocorra está demonstrado na Figura 3.5. Onde três ondas paralelas abc , $a'b'c'$ e $a''b''c''$ atingem um conjunto de planos cristalinis no ângulo θ e são espalhadas. A interferência construtiva ocorrerá quando a diferença nos comprimentos das trajetórias é igual a um número inteiro de comprimentos de onda. A diferença nos comprimentos das trajetórias da onda é igual à $d'b' + b'e'$ para a onda $a'b'c'$, e $db'' + b''e$ para a onda $a''b''c''$. Estas distâncias são iguais a $2d\sin\theta$ respectivamente, assim a regra para a interação construtiva é:

$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta \quad \text{Equação 3.26}$$

Onde, n é um inteiro, d é a distância interplanar e dependente dos índices de Miller (hkl) e λ o comprimento de onda.

Esta equação foi formulada por Bragg e por isso a expressão [3.26] é chamada de lei de Bragg [Jenkins, 1974].

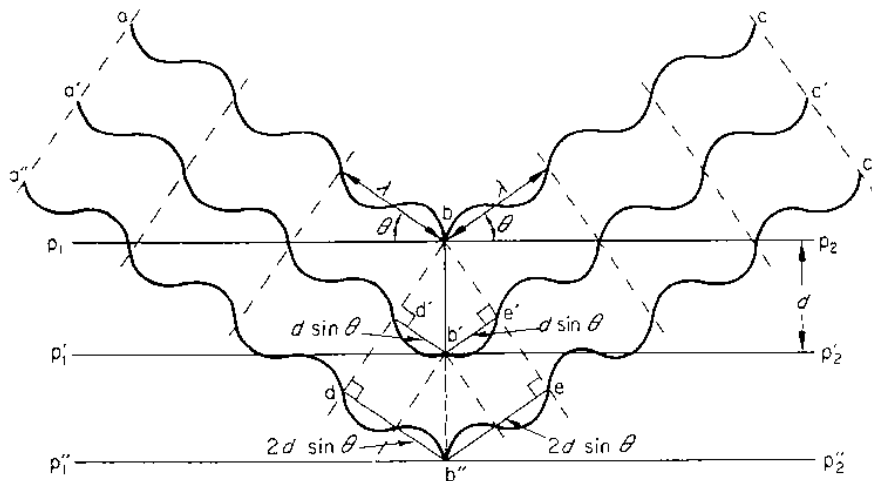


Figura 3.5–Difração de raios X por um cristal de acordo com a lei de Bragg [Jenkins, 1974].

De fato, a propriedade que origina a interferência de raios X coerentemente espalhados e o padrão de difração é a ordem, ou periodicidade, no arranjo dos átomos que constituem as substancias. O padrão de raios X é característico do material do qual

o feixe foi derivado, devido ao fato de que cada composto é constituído por uma combinação única de arranjo de átomos. Assim, os padrões de raios X podem ser usados para caracterizar materiais e esta é a base do método da difratometria de raios X do pó, o qual foi utilizado neste projeto.

4. PARTE EXPERIMENTAL

4.1. Descrição das amostras

Um total de sessenta amostras de sedimento foram analisadas neste projeto e são provenientes do sítio arqueológico Lapa Grande de Taquaraçu, localizado no município de Jaboticatubas, MG. A coleta e fornecimento das amostras para estudo foi feita pelo Prof. Dr. Astolfo Gomes de Mello Araujo do Museu de Arqueologia e Etnologia da USP (MAE-USP).

Essas amostras de sedimento apresentam coloração diversificada e as cores acinzentadas, avermelhadas e marrons claras são as mais abundantes. Outra importante característica, bem perceptível, dos sedimentos é sua granulometria fina, apresentando um aspecto próximo de cinzas. Devido a este fato, o processo de maceração e peneiramento não foi tão intenso quanto para amostras mais “comuns” de sedimento. Abaixo seguem algumas imagens representativas das amostras utilizadas neste projeto (Figura 4.1).

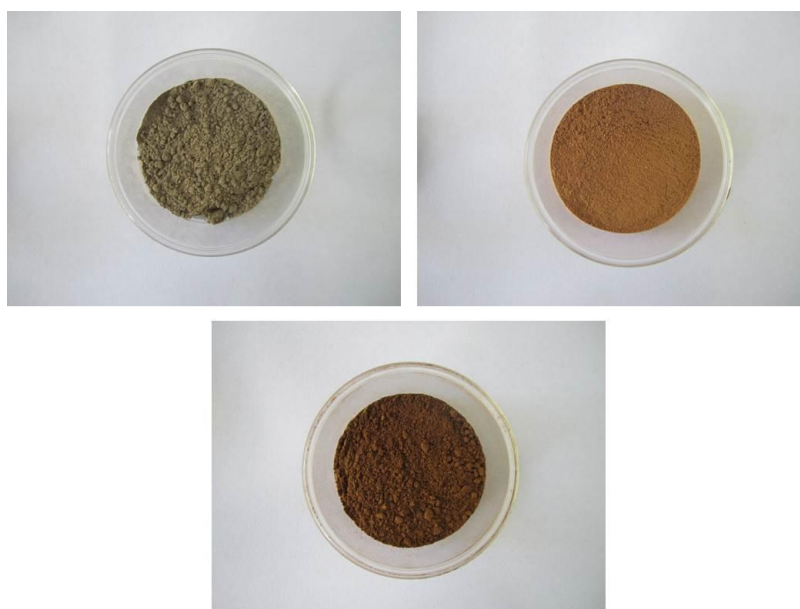


Figura 4.1 - Coloração característica dos sedimentos analisados [Imagem de próprio autor].

4.2. Limpeza de almofariz, pistilo e peneiras

Antes de realizar qualquer tipo de tratamento nas amostras todos os utensílios utilizados passaram por cuidadosos procedimentos de limpeza. Os almofarizes e pistilos de ágata foram lavados com detergente, bucha e enxaguados com água deionizada. Em seguida, a concavidade do almofariz foi preenchida com uma solução de água *Milli Q* e, aproximadamente, 5 ml de HNO_3 . A solução permaneceu no almofariz por um período de 24 horas para que qualquer vestígio de material, que possa contaminar as amostras, fosse removido e, por fim, almofarizes e pistilos, foram lavados novamente com água *Milli Q*.

A limpeza das peneiras com trama de polímero foi feita lavando-as de três a quatro vezes com escova de cerdas macias, detergente neutro e enxágue utilizando água *Milli Q*. Após as etapas de lavagem as peneiras foram cobertas com folhas de papel sulfite e deixadas para secar em temperatura ambiente.

4.3. Confeção dos invólucros de polietileno

Os invólucros utilizados para selar as amostras a serem irradiadas foram confeccionados com folhas de polietileno e papel celofane transparente. Antes de produzir os invólucros, as folhas de polietileno e celofane foram mantidas submersas em uma solução contendo água *Milli Q* e 10% de detergente neutro por um período de 24 horas. Após a limpeza com detergente, as folhas foram colocadas em solução de HNO_3 a 10%, também por um período de 24 horas e enxaguadas com água *Milli Q*. A secagem das folhas se deu em temperatura ambiente, onde estas foram bem acondicionadas entre folhas de papel sulfite.

Para confeccionar os invólucros, as folhas de polietileno e celofane foram dobradas ao meio, onde a de polietileno foi colocada dentro da dobradura de celofane e, em seguida, as folhas foram “soldadas” com um selador manual. No entanto, para que os invólucros tivessem tamanhos semelhantes e espaço confortável para depositar as amostras em seu interior, foi desenhada na folha de papel celofane uma trama com

pequenos retângulos de 15 x 20 mm. Após a soldagem, cada retângulo foi recortado separadamente (Figura 4.2).



Figura 4.2 - Confeção dos invólucros de polietileno [Imagem de próprio autor].

4.4. Preparo das amostras para INAA

Inicialmente as amostras de sedimento, com massa aproximada de 1 g, foram maceradas utilizando almofarizes e pistilos de ágata. Em seguida, as amostras foram peneiradas em peneiras de polímero, com abertura de 100 *mesh*, obtendo-se assim um pó de granulometria uniforme e fino. Após o peneiramento, o pó foi levado à estufa a temperatura de 105 °C por um período de 24 horas e, após a secagem, armazenado em dessecador [Santos *et al.*, 2011] (Figura 4.3).

Para análise, aproximadamente 120 mg de cada amostra foram pesadas e seladas nos invólucros de polietileno e envoltas em papel alumínio (Figura 4.4). Uma série de seis amostras, juntamente com 120 mg dos materiais de referência *Constituent Elements in Coal Fly Ash – Standard Reference Material (NIST - SRM 1633b)* utilizado como padrão e o *Trace Elements in Soil (IAEA - Soil – 7)* utilizado como amostra, durante todo o processo analítico, para 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 $1,6 \times 10^{12} \text{ n cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$.



Figura 4.3 - Etapas de preparo de amostras utilizadas em INAA [Imagem de próprio autor].



Figura 4.4 - Pesagem e série de amostras para irradiação [Imagem de próprio autor].

Após 5 dias decorridos da irradiação, as amostras foram retiradas do papel alumínio sendo, em seguida, acondicionadas em capsulas de polímero e mantidas em castelinhos de chumbo até o dia das medidas dos gamas de decaimento (Figura 4.5).



Figura 4.5 - Capsulas de polímero com dimensões 55x30 cm [Imagem de próprio autor].

As medidas da radiação gama de decaimento das amostras, com atividade induzida, foram realizadas utilizando um sistema automático para troca de amostras, instalado em um detector de Ge hiperpuro da Canberra (Figura 4.6). O detector possui eficiência relativa de 25%, resolução de 1,90 keV no pico 1332 keV do ^{60}Co , um analisador multicanal S – 100 com 8192 canais e eletrônica associada. Os espectros da radiação-gama foram obtidos e analisados pelo programa *Genie – 2000 NAA Processing Procedure*, desenvolvido pela *Canberra*.

Duas séries de medidas foram feitas, determinando, após 6-7 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, Th e Zn. O tempo de contagem das amostras da primeira série de medidas foi de 2 horas e a contagem para a segunda série de medidas foi de 3 horas.

O estudo da precisão do método de análise foi realizado nos elementos certificados do *Soil – 7* e em uma amostra em quadruplicata.



Figura 4.6 - Trocador automático (A) e conjunto trocador/detector (B) [Imagem de próprio autor].

4.5. Preparo das amostras para XRD

Uma porção de aproximadamente 100 mg de sedimento de cada amostra, de um total de oito, foram separadas para as medidas de difração de raios X. O pó, com diâmetro de 100 *mesh*, foi colocado no centro do porta amostra de vidro com dimensões de 20 x 20 x 0,5 mm, feito um esfregaço para retirar o excesso de material e obter uma distribuição uniforme e de superfície lisa, de modo a facilitar a difração do feixe de raios X, e por fim o porta amostra foi acoplado no goniômetro do difrator.

As medidas de XRD foram realizadas, em colaboração com o Prof. Dr. Juan Carlos Mittani da Faculdade de Tecnologia de São Paulo (FATEC-SP), num difratômetro de raios X da RIGAKU modelo *Miniflex II* com tensão e corrente de operação de 30 kV e 15 μ A respectivamente. 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.

Os dados dos difratogramas foram analisados através do programa *Crystallographica Search-Match*, versão 1.11.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Em estudos composicionais onde são determinados valores de concentrações maiores, menores e traços, é de fundamental importância que o método de análise empregado tenha uma boa precisão. Elementos que são determinados com baixo nível de precisão podem influenciar, significativamente, na interpretação dos resultados. Determinações que apresentam coeficientes de variação superior a 10% são considerados de baixa precisão [IAEA – TRS416, 2003]. Estes tipos de imprecisões analíticas podem obscurecer o efeito discriminante das amostras quando se tem elementos com baixos e altos coeficientes de variação, uma vez que a variabilidade total da assinatura química das amostras é fortemente influenciada pela variabilidade analítica [Munita, *et al.*, 2001].

A validação do procedimento analítico utilizado neste trabalho foi feita por meio do controle de qualidade através 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 19 amostras do material de referência IAEA – *Soil – 7 Trace Elements in Soil*. Os valores encontrados foram comparados com os valores certificados [Pszonicki, *et al.*, 1984] e com os valores encontrados por vários pesquisadores [Santos *et al.*, 2009; Macdonald *et al.*, 2011]. Esse procedimento permite monitorar possíveis erros sistemáticos na análise e também permite determinar a precisão da medida para os elementos em estudo [Glascok, 1992].

Na Tabela 5.1 são apresentados os valores de concentração média da análise do material de referência IAEA – *Soil - 7*, o desvio padrão relativo (DPR) e o erro relativo.

Os resultados mostram que para a maioria dos elementos a precisão é $\leq 10\%$. Este nível de precisão é considerado, por vários autores, adequado na escolha dos elementos químicos para estudos de caracterização química de registros arqueológicos [Bishop, *et al.*, 1990; Munita *et al.*, 2000]. Assim, os elementos que apresentaram precisão $> 10\%$ foram eliminados da base de dados por apresentarem grande dispersão prejudicando sua interpretação.

Tabela 5.1 - Resultados para o material de referência IAEA Soil - 7, dados em mg/kg, exceto quando indicado.

Elemento	V _{encontrado} [*]	V _{certificado}	DPR (%)	Err. Rel. (%)	Q _{cal.}
Ce	59,45±3,12	61±7,0	5,2	2,5	0,048
Co	8,86±0,48	8,9±0,9	5,4	0,4	0,023
Cr	69,74±3,18	60±12,6	4,6	16,2	0,057
Cs	5,71±0,39 ^{**}	5,4±0,6	6,8	5,7	0,084
Eu	1,02±0,08	1,0±0,2	7,8	2,0	0,055
Fe%	2,62±0,17	(2,57)	6,5	1,9	0,345
Hf	5,09±0,35	5,1±0,4	6,9	0,8	0,010
K%	1,32±0,17	(1,21)	12,9	9,1	0,025
La	31,04±1,22	28±2,0	3,9	10,8	0,032
Lu	0,37±0,02	(0,3)	5,4	23,3	0,170
Na%	0,24±0,01	(0,24)	4,2	1,7	0,047
Nd	26,58±6,74 ^{**}	30±5,0	25,4	11,4	0,238
Rb	52,32±6,64	51±4,5	12,7	2,6	0,130
Sc	8,65±0,35	8,3±1,1	4,0	4,2	0,042
Sm	4,85±1,61 ^{**}	5,1±0,4	33,2	4,9	0,085
Ta	0,74±0,11	0,8±0,2	14,9	7,5	0,122
Tb	0,69±0,14	0,6±0,2	20,3	15	0,132
Th	8,27±0,49	8,2±1,1	5,9	0,9	0,168
U	2,62±0,2 ^{**}	2,6±0,5	7,6	0,8	0,240
Yb	2,35±0,12	2,4±0,4	5,1	2,1	0,136
Zn	101,4±5,83 ^{***}	104±6,0	5,8	2,9	0,061

Média e desvio padrão para: ^{*} n = 19, ^{**} n = 18 e ^{***} n = 8.

Q_{tab., n=19} = 0,349, Q_{tab., n=18} = 0,356, Q_{tab., n=8} = 0,543.

Após a obtenção de uma série de resultados analíticos pode ocorrer o aparecimento de valores anômalos e para a rejeição destes valores, vários critérios estatísticos foram desenvolvidos a fim de evitar que essa rejeição assumira um caráter subjetivo. A verificação da presença destes valores para o *Soil - 7* foi realizada utilizando o teste Q de Dixon, definido pela equação 5.1 [Rorabacher, 1991] a seguir.

$$Q = \frac{x_2 - x_1}{x_n - x_1} \quad \text{Equação 5.1}$$

Onde:

x_2 , é o segundo menor valor do conjunto de medidas para cada elemento;

x_1 , é o menor valor;

x_n , é o maior valor.

Os valores de Q experimentais foram comparados com os valores tabelados para um nível de significância de 0,05. Se o valor de Q calculado for inferior ao de Q tabelado, significa que não há presença de valores anômalos nos dados determinados.

Na Tabela 5.1, pode-se observar que o valor de Q calculado foi menor do que o seu valor tabelado para todos os elementos, indicando que o conjunto de resultados é homogêneo em um nível de confiança de 95%.

O elemento Zn, com energia no pico de raios gama de 1115,55 keV, mesmo tendo apresentado boa precisão foi removido da base de dados, pois este sofre interferências causadas pelos picos de energia gama do ^{46}Sc (1120,3 keV) e do ^{182}Ta (1121,41 keV) [Pearlman & Asaro, 1971]. Rb e Nd não são elementos confiáveis para serem inseridos na base de dados por apresentarem uma grande dispersão nas concentrações prejudicando sua interpretação [Munita *et al.*, 2004]. Tb e Sm, embora em estudos anteriores tenham apresentado boa precisão, estes não vem se mostrando confiáveis para se utilizar na base de dados. O K mesmo sendo um dos elementos significativos em estudos de solo arqueológico e possuidor de boas propriedades do ponto de vista geoquímico e nuclear foi eliminado da base de dados, assim como o Ta, pois ambos apresentaram uma alta dispersão.

Vale ressaltar que os elementos da base de dados selecionados para estudo neste trabalho foram aqueles que apresentaram boa reprodutibilidade, ou seja, precisão $\leq 10\%$. Assim, os elementos (variáveis) utilizados na base de dados foram: Ce, Co, Cr, Cs, Eu, Fe, Hf, La, Lu, Na, Sc, Th, U e Yb.

Com o propósito de confirmar a precisão dos elementos encontrados por meio do material de referência IAEA - *Soil* - 7, foi estudada a reprodutibilidade, em quadruplicata, na amostra 20, a qual foi selecionada aleatoriamente. Na Tabela 5.2 estão apresentados os resultados obtidos na análise da amostra.

Tabela 5.2 - Resultados do teste de reprodutibilidade para a amostra 20, dados em mg/kg.

Elemento	Média (mg/kg)	DPR (%)
Ce	106,91±2,5	2,3
Co	40,24±0,8	2,0
Cr	96,71±3,1	3,2
Cs	13,7±0,4	2,7
Eu	1,94±0,05	2,8
Fe	80564±2272	2,8
Hf	5,81±0,23	3,9
K	27565±2419	8,8
La	54,68±1,42	2,6
Lu	0,79±0,04	5,2
Na	1835±38	2,1
Nd	46,72±13,8	30,0
Rb	203±8,62	4,2
Sc	24,11±0,9	3,6
Sm	15,15±0,85	5,6
Ta	1,52±0,18	12,0
Tb	1,51±0,12	8,0
Th	19,39±0,47	2,4
U	3,66±0,18	5,0
Yb	4,89±0,14	2,9
Zn*	--	--

* Zn foi detectado em apenas 1 das 4 medidas.

Os resultados de reprodutibilidade na amostra 20 se mostram consistentes com os resultados obtidos no material de referência IAEA - *Soil* - 7. Na tabela 5.2 pode-se observar que para todos os elementos que fazem parte da base de dados, a precisão obtida foi inferior a 10% comprovando a boa reprodutibilidade destes elementos e da técnica de INAA. Ainda de acordo com o teste de reprodutibilidade, os elementos K, Rb, Sm e Tb poderiam ser incluídos na base de dados, porém vale ressaltar que desses quatro elementos apenas o Rb apresentou valor de DPR inferior (4,2%) ao máximo DPR (5,2%) dos elementos selecionados pelo estudo através do IAEA - *Soil* - 7. Por ser um procedimento bem estabelecido na metodologia de trabalho de nosso grupo de pesquisa e em outros laboratórios, foi optado por manter na base de dados apenas os 14 elementos selecionados através do teste no IAEA - *Soil* - 7.

Uma vez estabelecidas as condições analíticas, isto é, determinação do tempo de irradiação, tempo de decaimento e tempo de contagem, procedeu-se a análise das 60 amostras de sedimento. Na Tabela 5.3 encontram-se os resultados para as 60 amostras.

Em qualquer conjunto de medidas, um ou mais valores, podem incorporar erros sistemáticos, que podem ser gerados por diferentes mecanismos, como: variabilidade populacional do atributo medido, erros instrumentais, falhas humanas, etc. Essas observações, denominadas *outliers*, são constantes numa base de dados e diferem significativamente em comparação com as demais observações, sendo caracterizadas por sua discrepância em relação às demais [Munita, 2005b]. A presença desses *outliers* pode causar distorções nos resultados e levar a interpretações errôneas. Assim é de grande importância sua detecção [Barceló *et al.*, 2005].

O estudo da presença dos *outliers*, na base de dados dos sedimentos do sítio Lapa Grande de Taquaraçu, foi feito utilizando a Distância de *Mahalanobis* (D_i) [Hazenfratz & Oliveira, 2011]. Antes de calcular a Distância de *Mahalanobis*, os dados de concentração foram transformados em \log_{10} para compensar as diferenças de magnitude da concentração dos elementos que são determinados em níveis percentuais e em mg/kg. Também foi observado que os elementos parecem ser mais normalmente distribuídos quando são tratados na forma logarítmica das concentrações [Glascock, 1992]. A distância de *Mhalanobis* foi calculada por meio da expressão [5.2].

Tabela 5.3 - Resultados das concentrações elementares das amostras de sedimento, dados em mg/kg.

Amostra	Ce	Co	Cr	Cs	Eu	Fe	Hf	La	Lu	Na	Sc	Th	U	Yb
1	34,63	6,49	30,81	3,1	0,53	14800	2,24	23,82	0,15	960	5,38	6,37	1,94	1,16
2	22,46	4,22	16,69	1,94	0,46	9100	3,39	20,49	0,11	860	3,3	3,92	1,19	0,63
3	65,07	18,01	43,17	5,72	1,05	28400	4,1	35,53	0,36	1800	10,32	11,63	3,32	2,34
4	25,95	4,55	19,49	2,4	0,42	10000	2,25	21,35	0,13	900	3,83	5,6	1,95	0,76
5	71,53	23,49	56,78	6,42	1,53	40300	5,05	38,12	0,5	2910	14,03	13,16	2,35	3,14
6	86,68	8,78	34,66	4,94	1,01	30300	4,63	47,09	0,27	1080	9,6	16,38	2,26	1,56
7	34,98	3,9	14,07	1,67	0,6	10400	1,97	30,21	0,2	540	3,87	5,79	0,74	1,16
8	21,89	5,06	11,59	1,42	0,4	7700	1,9	22,21	0,13	660	2,59	3,44	0,62	0,66
9	20,39	3,3	13,79	1,71	0,48	8800	1,76	22,47	0,11	630	2,84	3,54	0,67	0,76
10	23,22	2,48	10,95	1,4	0,53	6300	1,46	22,1	0,11	470	2,69	3,86	0,76	0,72
11	18,55	5,21	27,6	1,8	0,4	9600	1,8	16,53	0,13	2130	3,16	3,25	0,88	0,69
12	23,46	3,59	11,65	1,45	0,44	8500	1,77	23,54	0,08	560	2,84	3,55	0,76	0,65
13	59,13	23,02	47,56	6,62	1,22	38100	3,32	31,62	0,48	1800	12,03	9,24	2,1	3,06
14	19,58	4,49	19,13	1,99	0,41	8900	1,77	16,57	0,09	1440	2,65	3,87	0,77	0,76
15	37,2	7,33	18,34	3,35	0,67	16700	3,04	31,04	0,21	690	4,87	6,1	1,61	1,2
16	105,44	43,69	103,91	14,53	1,95	81600	6,18	52,12	0,78	1610	25,22	19,45	3,47	5,29
17	72,87	27,09	61,26	7,75	1,28	47200	4,19	36,92	0,47	1630	14,72	11,69	1,27	3,19
18	44,36	5,32	53,09	5,82	0,44	28800	7,18	21,16	0,28	910	7,9	11,73	3,05	1,49
19	133,13	43,55	100,37	12,32	1,98	84400	6,15	56,92	0,84	1850	26,03	19,91	3,29	5,1
20	108,9	41,21	100,04	13,17	2,02	83800	5,51	56,32	0,84	1870	25,34	19,91	3,61	4,9
21	92,61	35,58	76,11	8,94	1,57	60900	4,17	44,4	0,63	2620	18,6	14,25	3,72	3,88
22	117,02	47,19	110,79	15,07	2,25	85200	6,77	57,53	0,85	1850	26,85	23,44	3,19	5,77
23	99,17	44,47	85,43	11,48	1,76	62700	5,22	48,69	0,64	3050	18,96	16,91	2,76	4,44
24	99,32	39,82	89,11	12,45	1,75	67400	5,39	48,18	0,65	2350	20,73	16,93	2,57	4,64
25	53,2	7,81	26,87	3,69	0,91	18000	3,48	40,04	0,21	1250	6,45	10,38	1,2	1,54B
26	25,43	4,31	20,27	2,44	0,44	10700	2,7	22,09	0,1	710	3,61	4,83	1,24	0,83
27	30,88	5,42	22,33	3,13	0,54	13400	2,39	25,03	0,12	790	4,82	5,85	1,04	1,1
28	80,08	30,41	56,42	7,97	1,58	47900	4,08	41,67	0,56	2380	14,78	12,51	1,84	3,59
29	30,33	4,16	21,64	2,09	0,41	10800	2,17	24,19	0,15	730	3,71	5,84	0,94	0,97
30	35,77	4,9	26,44	3,0	0,56	14700	2,57	24,09	0,19	1200	5,02	6,53	1,58	1,06
31	30,02	6,75	26,46	2,77	0,54	15900	1,55	17,35	0,15	940	4,73	5,56	1,77	0,81
32	63,16	8,81	43,35	6,61	0,46	29300	9,05	29,64	0,3	320	8,59	16,03	3,25	1,77
33	53,95	5,8	30,02	4,56	0,61	24300	7,4	30,12	0,26	1040	6,49	13,57	2,09	1,47
34	266,1	8,24	26,68	5,72	0,53	25840	4,84	86,06	0,33	20446	9,67	103,2	2,74	0,96
35	28,57	4,57	15,19	1,69	0,45	9300	2,25	20,94	0,12	1660	2,88	5,17	1,32	0,67
36	79,44	8,38	38,61	3,07	1,11	28137	8,70	42,10	0,31	4868	7,28	17,53	4,12	2,07
37	31,21	7,49	24,89	3,07	0,62	15100	2,51	22,06	0,18	830	5,36	6,2	1,52	1,03
38	51,27	8,48	29,78	3,73	0,9	21200	3,89	35,07	0,26	1040	7,31	11,46	1,53	1,36
39	51,21	8,56	31,75	4,54	0,87	22100	3,37	36,46	0,23	1020	7,24	9,82	1,56	1,42
40	26,72	3,88	14,98	1,84	0,57	11000	1,84	25,05	0,12	690	3,19	4,25	0,67	0,68
41	27,75	4,22	13,87	1,57	0,47	8700	1,65	27,36	0,11	690	2,96	4,87	0,48	0,64

Tabela 5.3. Continuação

Amostra	Ce	Co	Cr	Cs	Eu	Fe	Hf	La	Lu	Na	Sc	Th	U	Yb
42	18,08	3,29	12,49	1,77	0,43	8700	2,88	20,51	0,11	760	2,76	2,94	1,12	0,65
43	42,21	9,15	18,06	2,91	0,76	18400	2,2	32,31	0,18	830	5,32	6,73	1,48	1,11
44	8,13	1,04	4,19	0,64	0,20	2960	0,77	22,52	0,12	664	1,10	1,37	0,76	0,62
45	28,23	6,05	17,21	2,19	0,59	13400	2,55	25,19	0,14	1180	3,77	5,15	1,08	0,94
46	32,79	5,74	21,82	3,0	0,58	15700	3,23	24,14	0,18	930	4,74	5,45	0,78	1,02
47	18,05	3,39	9,2	1,53	0,49	7200	1,88	22,97	0,08	600	2,58	3,34	0,76	0,55
48	17,02	3,18	6,18	0,93	0,36	3928	0,79	25,28	0,07	427	1,83	2,35	1,93	0,35
49	27,62	3,29	13,40	1,68	0,44	8057	2,43	26,06	0,12	448	3,40	5,70	0,08	0,78
50	28,8	4,63	19,46	2,59	0,49	13000	2,19	22,13	0,18	1030	4,05	5,08	1,31	1,04
51	28,43	4,09	18,95	2,63	0,44	13900	3,32	22,95	0,19	870	4,45	5,84	1,15	1,04
52	34,07	5,13	16,43	2,33	0,67	13300	2,08	29,64	0,16	650	4,2	5,56	0,65	0,99
53	29,46	3,42	15,78	1,58	0,52	9100	1,98	25,83	0,13	610	3,51	5,19	1,08	0,98
54	23,84	4,82	16,49	1,79	0,46	12100	1,8	22,74	0,14	720	3,76	3,94	0,93	0,73
55	18,85	4,03	14,47	1,35	0,54	7800	1,66	23,62	0,09	620	2,85	3,52	0,99	0,77
56	43,1	5,77	22,95	2,15	0,65	16700	3,34	32,54	0,23	770	5,73	10,15	1,16	1,38
57	28,46	4,5	18,59	2,62	0,52	13400	3,19	21,86	0,15	1130	4,26	5,65	1,46	0,81
58	25,69	4,2	24,16	2,92	0,43	13398	2,4	19,59	0,13	940	4,7	5,27	1,22	0,93
59	36,42	5,83	17,73	2,41	0,58	17700	2,15	27,73	0,15	800	4,37	6,39	0,91	0,95
60	26,87	5,02	17,92	1,71	0,45	10300	1,76	22,45	0,12	1510	3,13	4,45	0,87	0,67

$$D_i = \sqrt{(x_i - \bar{x})' S^{-1} (x_i - \bar{x})} \quad \text{Equação 5.2}$$

na qual S é a matriz de covariância amostral, calculada por meio da equação 5.3.

$$S = \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})' (x_i - \bar{x}) \quad \text{Equação 5.3}$$

Onde, x_i e \bar{x} , representam o vetor da diferença entre os valores da medida e a média dos valores do grupo.

De acordo com Oliveira e Munita [Oliveira & Munita, 2003] que estudaram diversos critérios para o valor crítico, encontraram que o valor de lambda *Wilks*, equação 5.4, é o mais adequado para determinar o valor crítico para D_i . Assim:

$$\frac{p(n-1)^2 F_{p,n-p-1,\alpha/n}}{n(n-p-1+pF_{p,n-p-1,\alpha/n})} \quad \text{Equação 5.4}$$

onde:

p, é o número de variáveis;

n, número de amostras;

F, é a distribuição de *Fischer*;

α , é o nível de significância (0,05).

Quando o valor calculado para a distância de *Mahalanobis* for superior ao valor crítico de *Wilks*, a amostra é considerada *outlier*. Das 60 amostras analisadas, 5 foram consideradas *outliers* e baseado no critério acima descrito, essas amostras foram removidas da base de dados. As 5 amostras *outliers* removidas estão destacadas em negrito na Tabela 5.3.

As 55 amostras foram submetidas à análise estatística multivariada, isto é, análise de conglomerados (*cluster analysis*), análise de componentes principais (*principal component analysis*) e análise discriminante (*discriminant analysis*).

A análise de conglomerados é geralmente utilizada como forma de inspeção inicial dos resultados por ser uma técnica rápida e eficiente para avaliar relações que existem entre uma grande quantidade de dados. A técnica de *cluster* agrupa objetos semelhantes de acordo com suas características e a análise baseia-se na matriz de similaridade/dissimilaridade, onde a distância entre todos os pares das amostras medidas é calculada por meio de uma das várias distâncias medidas [Sayre & Dodson, 1975]. De uma forma geral, quanto menor for a distância entre as amostras, maiores são suas similaridades. Neste trabalho foi usado o método de *Ward* e a distância *Euclidiana* quadrática. Este tipo de procedimento hierárquico é o mais eficiente, pois quando uma amostra se enquadra em um grupo ela permanecerá neste grupo até que a análise termine. Nesse critério se define a similaridade em termos da soma dos quadrados dos erros de variância mínima, onde, inicialmente, cada ponto é tomado como centro de

massa. Quando dois agrupamentos (pontos) se fundem, o centróide é modificado para a posição média das amostras no grupo. Este processo se repete até que se complete o agrupamento em função da similaridade das amostras.

Na Figura 5.1 é apresentado o dendrograma da análise de *cluster*, no qual se pode observar a presença de dois grupos principais, onde, aparentemente, o grupo maior se divide em dois subgrupos (1 e 3).

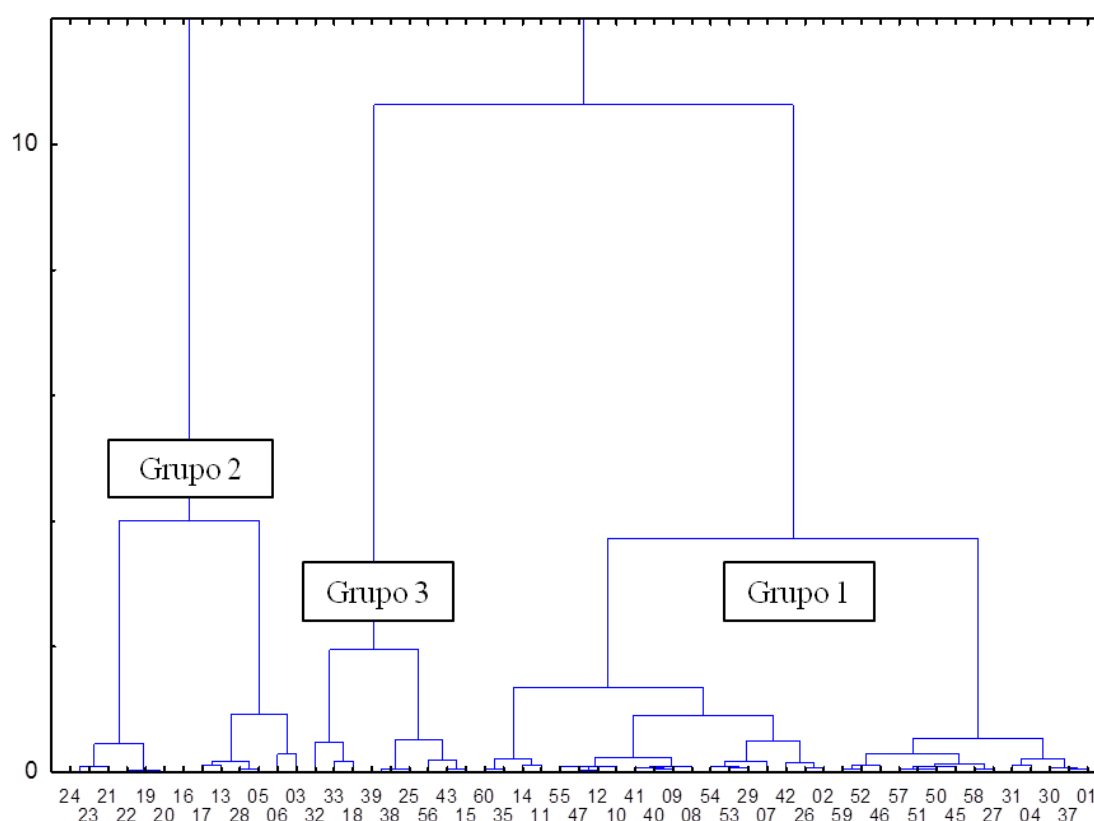


Figura 5.1- Dendrograma da análise de cluster para as amostras de sedimento.

Inicialmente, os dados obtidos por *cluster* foram trabalhados supondo-se a existência de apenas dois grupos, onde se imaginava que estes dois grupos correspondessem à sedimentação de origem geológica e antropogênica. No entanto, ao dar continuidade às análises com os demais métodos estatísticos, a presença de um terceiro grupo se tornou mais evidente. Para confirmar a hipótese da existência de um terceiro grupo, os resultados foram submetidos à análise de componentes principais.

A análise de componentes principais (PCA) é uma das técnicas mais utilizadas em estudos arqueométricos e essencial quando os dados composicionais estão altamente correlacionados. Esta técnica tem como objetivo reduzir a dimensionalidade dos dados, favorecendo a obtenção de combinações de variáveis e, por fim, descrever a estrutura de correlação destas variáveis [Munita, 2005a].

Embora os dendrogramas possam ser usados para uma rápida identificação dos grupos, não são apropriados como medida quantitativa capaz de diferenciá-los. A análise de componentes principais e análise discriminante são procedimentos mais adequados [Munita, 2005b].

A PCA envolve a transformação do conjunto de dados com base nos auto vetores para determinar a magnitude e direção da variância máxima na distribuição do conjunto de dados no hiperespaço [Glascock & Neff, 2003]. A primeira componente principal é uma combinação linear das variáveis originais e está orientada na direção de variância máxima. A segunda componente é calculada para estar na direção da variância remanescente máxima (2ª mais importante), a terceira componente carrega a terceira quantidade de informação mais importante. Dessa forma as componentes principais são calculadas até que o número de componentes principais seja igual ao número de variáveis, ou seja, 14 neste estudo, explicando 100% da variância na base de dados. Assim a PCA fornece uma nova base para descrever a distribuição total da concentração dos elementos no conjunto de dados e revelar a estrutura não observada quando são plotados em gráficos as variáveis originais [Glascock, 1992; Hair *et al.*, 2005]. A Tabela 5.4 apresenta os resultados da matriz de variância-covariância, obtidos pelo programa MURRAP, para as três primeiras componentes principais. Também estão incluídos os *loadings* da componente principal para cada elemento. Na primeira componente a variância explicada foi de 90,27%, na segunda 3,85% e na terceira 2,46%. Por tanto, a variância explicada por estas três componentes foi de 96,58%, sendo que as duas primeiras explicaram 94,12% da variância total da base de dados. Entretanto, na maioria dos trabalhos publicados o percentual de variância explicada para materiais cerâmicos, utilizando as três primeiras PCs, fica em torno de 74% [Santos *et al.*, 2008].

Tabela 5.4 - Resultados da matriz de variância-covariância para as três primeiras componentes principais.

Variável	Coefficiente PC1	Coefficiente PC2	Coefficiente PC3
Ce	0,24589	0,10292	-0,2221
Co	0,37202	-0,3868	-0,0667
Cr	0,291011	0,01106	0,28186
Cs	0,31187	0,12484	0,11539
Eu	0,21976	-0,254	-0,3125
Fe	0,33139	0,03643	-0,0291
Hf	0,17734	0,45635	0,15125
La	0,13092	-0,0074	-0,3655
Lu	0,30123	-0,0067	-0,1139
Na	0,16077	-0,5819	0,54366
Sc	0,31815	0,02042	-0,064
Th	0,2468	0,30243	-0,1067
U	0,20697	0,34136	0,49828
Yb	0,30156	-0,053	-0,1618
Var. Explicada (%)	90,27	3,85	2,46

Ainda de acordo com a Tabela 5.4, os elementos que apresentaram maior *loading* na primeira componente foram o Ce, Co, Cr, Cs, Eu, Fe, Lu, Th e Yb. Na segunda componente foram Hf e Th e para a terceira componente Na e U. O urânio se distribui nas três componentes principais e o Cr em duas componentes principais. De certa forma, todos os elementos selecionados para a caracterização dos sedimentos por meio da análise estatística multivariada do sítio Taquaraçu estão bem correlacionados. Outro fato que também merece atenção é que a maioria dos elementos mais representativos, ou seja, que apresentam maior *loading* são os elementos da primeira série de transição (Co, Cr, Fe e Sc) e os elementos terras raras (Ce, Eu, La, Lu e Yb), o que está de acordo com os dados da literatura em estudos arqueométricos [MacDonald *et al.*, 2011].

A Figura 5.2 mostra o gráfico da componente principal 1 versus a componente principal 2, obtido por meio do programa R e os grupos formados pelas 55 amostras de sedimento.

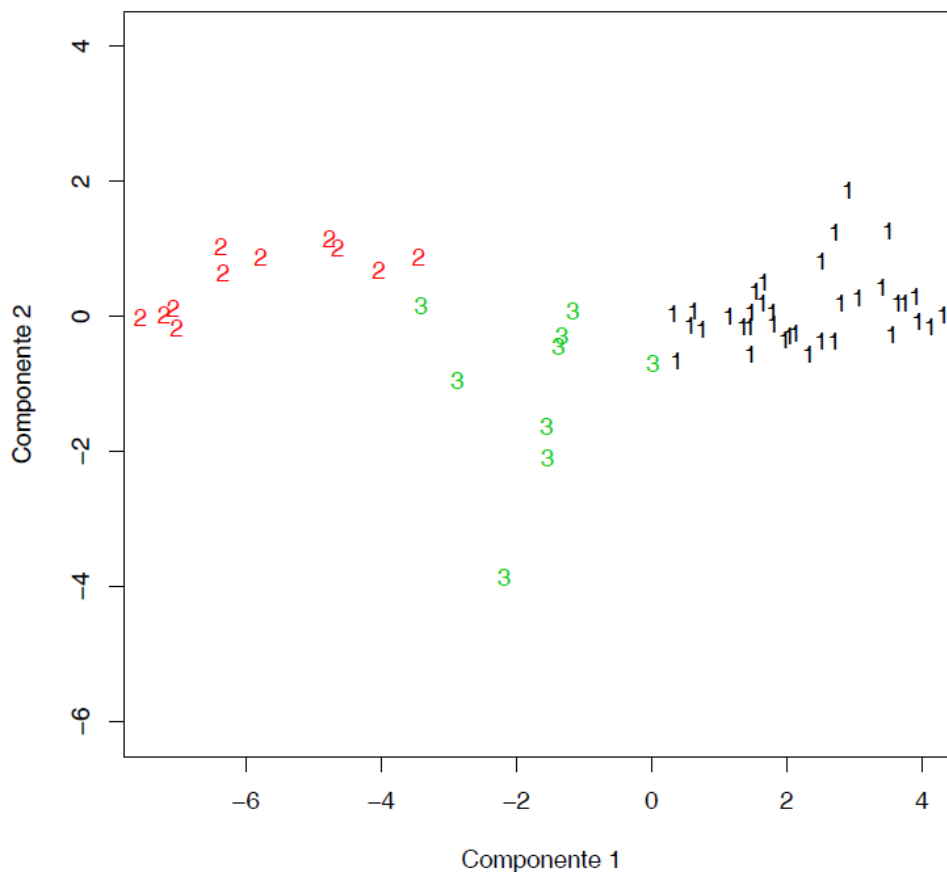


Figura 5.2 - Gráfico da componente principal 1 versus componente principal 2.

Como se pode observar na Figura 5.2 os resultados confirmaram a existência de três grupos de amostras obtidos pela análise de *cluster*; isto é, a existência de três grupos distintos para as amostras de sedimento do sítio Taquaraçu. Embora exista uma separação em três grupos, observa-se uma dispersão nas amostras do grupo três, isto pode ser devido ao fato de que algumas das amostras do grupo três, também possuem certa probabilidade de pertencer a outro grupo.

O percentual de probabilidade das amostras pertencerem aos seus atuais grupos foi estudado por meio do programa MURRAP, onde somente uma amostra do grupo 3, foi transferida para o grupo 2. Assim o grupo 1 ficou composto por 35, o grupo

2 por 12 e o grupo 3 por 8 amostras. Para confirmar esta possibilidade foram feitos gráficos bivariados usando a mesma base de dados. A Figura 5.3 apresenta o *biplot* de Co versus Th e Sc versus Yb. Nessa figura, pode-se observar, claramente, a existência de três grupos composicionais distintos.

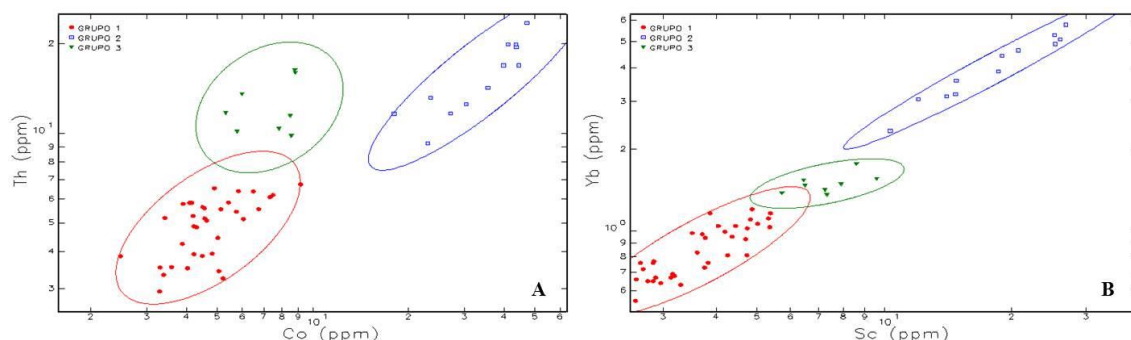


Figura 5.3 - Gráficos *biplot* para Co vs. Th (A) e Sc vs. Yb (B). A elipse representa um nível de confiança de 95%.

Embora, tenha sido possível separar as amostras de sedimento do sítio Taquaraçu em três grupos composicionais distintos por gráficos bivariados utilizando a combinação de praticamente todos os 14 elementos que fazem parte da base de dados, a melhor distinção entre os grupos (maior distanciamento) ocorreu com os elementos Co vs. Th e Sc vs. Yb. Não obstante, esses elementos fazem parte dos grupos químicos da tabela periódica que são mais significativos em estudos arqueométricos do ponto de vista geoquímico, os metais de transição (Sc e Co) e os metais de transição interna (Yb e Th), onde o Yb faz parte das terras raras pesadas.

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

A análise discriminante é outra técnica utilizada para redução da dimensionalidade amostral. A análise discriminante se diferencia da PCA no fato de que ela extrai um novo conjunto de variáveis que maximizam as diferenças da variação total do conjunto de dados [Hair *et al.*, 2005]. Os objetivos desta técnica são encontrar funções das variáveis originais (função discriminante) que expliquem as diferenças entre as amostras e que permitam alocar novas amostras.

A análise discriminante é uma técnica supervisionada, pois é necessário nesse tipo de análise o conhecimento *a priori* dos grupos aos quais as amostras pertencem. Para a aplicação da análise discriminante os grupos devem estar bem definidos. Estas características diferem da PCA e da análise de conglomerados (*cluster*) visto que nestas técnicas não se sabe *a priori* quais são os grupos envolvidos [Glascok, 1992; Santos *et al.*, 2007; Santos *et al.* 2008]. A Figura 5.4 apresenta a função discriminante 1 versus a função discriminante 2 onde se pode observar a existência de três grupos de composição química diferente para o sedimento do sítio arqueológico Lapa Grande de Taquaraçu.

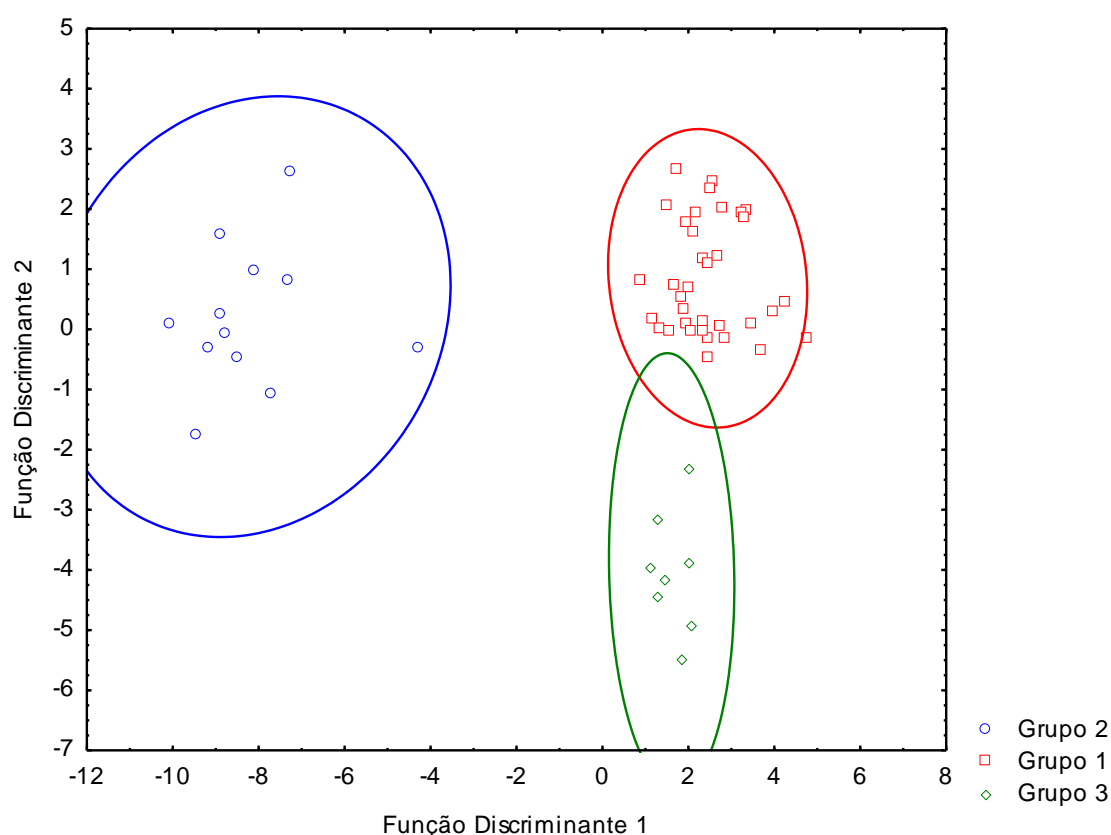


Figura 5.4 - Gráfico da função discriminante 1 versus função discriminante 2. A elipse representa um nível de confiança de 95%.

O método de INAA permite a determinação simultânea de vários elementos [Alex *et al.*, 2012]. Parece lógico pensar que quanto mais elementos forem determinados em uma amostra arqueológica melhor será para se fazer a discriminação

entre estas. Baxter e Jackson [Baxter & Jackson, 2001] apresentam uma grande quantidade de publicações que atestam essa mesma premissa.

Entretanto, a utilização de uma grande quantidade de variáveis já era uma preocupação entre os pesquisadores desde os anos de 1960, não somente pela natureza multivariada da base de dados, mas, principalmente, quando não se sabe quais variáveis são mais importantes. Além disso, quanto maior o número de variáveis determinadas, maior será o custo do trabalho, maior tempo para obtenção de resultados e dificuldade de sua interpretação [McCabe, 1984; Baxter & Jackson, 2001]. Sendo assim, se tornou necessário realizar uma seleção de variáveis que funcione de forma objetiva, capturando as informações importantes sem que haja perda da estrutura dos dados. O método de análise Procrustes foi desenvolvido para determinar quais as variáveis são importantes, principalmente, quando a variabilidade entre as variáveis é pequena, sem assumir um caráter subjetivo [Krzanowski, 1987; Krzanowski, 1996].

O método de análise Procrustes é uma ferramenta objetiva para redução da dimensionalidade dos dados em estudos composicionais por meio da eliminação de variáveis sem alterar a estrutura dos dados. As vantagens desta redução residem no fato de facilitar a interpretação dos dados, economia de materiais e redução do tempo de análise.

A Tabela 5.5 apresenta o resultado e o procedimento de seleção de variáveis pelo método de Procrustes incluindo a sequência de eliminação das variáveis, o valor de M^2 , que é a distância da bidimensionalidade da configuração das componentes principais usando todas as variáveis, e o valor crítico de 5% (cv). Quando o valor de M^2 de uma variável for menor que o valor crítico, a eliminação desta variável não afeta de maneira significativa a configuração das componentes principais. Enquanto as variáveis são eliminadas, M^2 aumenta e o valor crítico diminui. Na tabela 5.5, o primeiro elemento a ser eliminado foi o Fe, onde o M^2 é de 1,25 e o cv é de 19,1. Quando se elimina a variável, a configuração associada é modificada até o ponto que se torna inaceitável, o que ocorre quando M^2 se torna maior que o valor crítico. Este valor foi alcançado com Eu, cujo valor do M^2 foi de 21,1 e do valor crítico 16,3. O procedimento sugere que as variáveis Fe, Lu e Ce sejam eliminadas, uma a uma, nessa ordem e que devem ser considerados os elementos Eu, Cr, Th, U, Co, Yb, Cs, Na, La, Sc e Hf para a base de dados.

Tabela 5.5 - Seleção de variáveis com sequência de eliminação.

	Fe	Lu	Ce	Eu	Cr, Th, U, Co, Yb, Cs, Na, La, Sc e Hf
M^2	1,25	4,97	11,4	21,1	
cv	19,1	18,1	17,2	16,3	

Com o propósito de confirmar essa hipótese, os resultados das 55 amostras foram submetidos a uma nova análise de componentes principais usando as 11 variáveis selecionadas pela análise de Procrustes. A Figura 5.5 apresenta o gráfico da componente principal 1 versus a componente principal 2, onde é possível observar a existência de três grupos composicionais distintos. Comparando as Figuras 5.2 e 5.5, pode-se verificar que usando as variáveis selecionadas por Procrustes, a estrutura completa dos dados é perfeitamente representada sem que haja perda de informação. Este resultado mostra que o sedimento do sítio Lapa Grande de Taquaraçu pode ser caracterizado por meio da análise de Eu, Cr, Th, U, Co, Yb, Cs, Na, La, Sc e Hf.

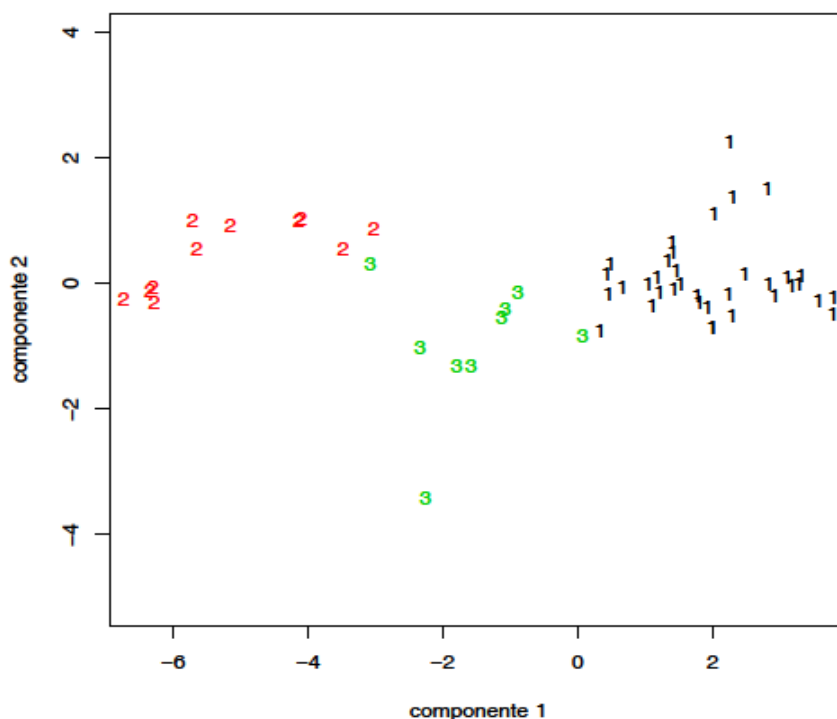


Figura 5.5 - Componente principal 1 versus componente principal 2 para as 55 amostras usando a seleção de variáveis por Procrustes.

Os diversos métodos estatísticos mostraram que o sítio Lapa Grande de Taquaraçu é formado por três grupos de composição química diferente. De acordo com estudos realizados por Araujo e colaboradores [Araujo *et al.*, 2006] o sítio apresenta um estrato arqueológico de aproximadamente 1 metro de profundidade, após essa profundidade a sedimentação é composta pelo que seria o fundo original do abrigo. Na Tabela 5.6, são apresentados os grupos, a quantidade, a quadra de escavação e a profundidade das amostras.

O grupo 1 é constituído por amostras oriundas das quatro quadras de escavação, sendo composto por 13 amostras da quadra G7, uma da H7, 15 da H8, 3 da D17 e três sem especificação de quadra e profundidade. Das 12 amostras que formam o grupo 2, 11 são da quadra G7 e uma da H7. No que diz respeito ao grupo 3, cinco amostras são provenientes da quadra H8, uma da G7 e duas sem especificação de quadra e profundidade. Como pode ser visto na Tabela 5.6, de certa forma, a separação das amostras de sedimento dos grupos 1 e 2 ocorreu de acordo com a profundidade.

Tabela 5.6 - Distribuição das amostras em função do grupo, quadra e profundidade.

Grupo	Núm. de Amostra	Quadra	Profundidade (cm)
1	13	G7	10 – 90
	1	H7	80
	15	H8	10 - 80
	3	D17	10 – 70
	3	---	---
2	11	G7	90 - 140
	1	H7	80
3	5	H8	20 – 50
	1	G7	50
	2	---	---

Com o propósito de verificar o comportamento dos elementos analisados, foram estudados os valores da concentração elementar para as amostras tratadas como um todo e de acordo com os grupos. Os dados das concentrações médias para as

amostras tratadas como um todo e separadas de acordo com os grupos formados, são apresentados na Tabela 5.7.

Para as 55 amostras é possível observar, que a média das concentrações apresentou uma grande dispersão quando são tratadas em conjunto. Por outro lado, quando se calcula a média das concentrações para cada grupo de amostras (coluna 3, 4 e 5) pode-se observar uma menor dispersão dos dados. De acordo com a Tabela 5.7, nota-se que a concentração é maior para todos os elementos do grupo 2 em relação aos demais grupos, com exceção do Hf, cuja concentração é maior no grupo 3.

Ainda de acordo com os dados de concentração média da Tabela 5.7, o grupo 1, que supostamente corresponde às amostras do grupo antropogênico, apresenta uma concentração menor para cada elemento. Esses dados vão à contra mão com os trabalhos sobre estudos de sedimento antropogênico, pois atividades humanas geram um grande volume de dejetos que encontram seu caminho até o solo causando um aumento na concentração elementar, por exemplo, atividade artesanal, preparo de alimentos, dentre outros [Middleton, 1996; Entwistle, 2000; King, 2008]. Em sítios cobertos, ou abrigos, como o caso do sítio Lapa Grande de Taquaraçu, de acordo com Barba [Barba, 1986; Barba, 2007], estes são menos afetados pela ação do intemperismo e nestes locais são esperadas menor erosão e um maior enriquecimento do solo por compostos químicos. Porém, não é o caso observado no sítio Lapa Grande de Taquaraçu, onde o grupo composto, pelo que corresponderia ao estrato antropogênico, apresenta a menor concentração dos três grupos composicionais.

Através da geoquímica, no entanto, é possível determinar as prováveis causas para o empobrecimento elementar do estrato antropogênico e o enriquecimento do geológico. O grupo 1 por ser formado basicamente de cinzas de fogueiras e, por tanto sedimento queimado, não deveria realmente apresentar uma concentração elementar elevada, pois a grande quantidade de queima no abrigo pode ter sido o grande responsável pela perda de elementos [Cogswell *et al.*, 1996; Gaillardet *et al.*, 1995, Stallard & Edmond, 1983]. Já o grupo 2, geológico, que apresentou a maior concentração elementar, é formado por sedimentos de origem fluvial, os quais terão maiores concentrações de elementos pois os rios carregam uma grande quantidade de elementos que foram lixiviados a partir do solo, em climas tropicais [Gibbs, 1967;]. O grupo 3, de concentração intermediária, teria sido formado pelo solo dos arredores

do abrigo e pela terra queimada, apresentando valores intermediários. não tão rico quanto o sedimento fluvial e nem tão pobre quanto as cinzas. Neste grupo, das 8 amostras, duas foram identificadas como sendo de deposição externa ao abrigo.

Tabela 5.7 - Média e desvio padrão das concentrações elementares das 55 amostras e para cada grupo, dados em mg/kg.

Elemento	55 amostras	Grupo 1	Grupo 2	Grupo 3
Ce	45,83±29,23	27,7±6,06	92,02±22,61	55,87±13,9
Co	11,76±13,17	4,85±1,37	34,79±10	7,44±1,5
Cr	33,50±26,96	18,26±5,06	77,58±23,83	34,06±9,74
Cs	4,28±3,65	2,2±0,61	10,20±3,33	4,51±1,37
Eu	0,79±0,51	0,51±0,1	1,66±0,36	0,73±0,22
Fe	24116±22152	11651±3200	60658±20221	23838±5230
Hf	3,29±1,74	2,24±0,53	5,01±1,05	5,29±2,25
La	29,86±10,82	23,44±3,67	45,67±9,0	34,02±7,71
Lu	0,26±0,22	0,14±0,03	0,63±0,17	0,26±0,03
Na	1171±638	893±350	2143±501	929±282
Sc	7,63±6,77	3,79±0,9	18,97±5,86	7,41±1,26
Th	8,39±5,26	4,94±1,1	15,75±4,32	12,44±2,61
U	1,60±0,9	1,09±0,38	2,79±0,78	2,01±0,8
Yb	1,66±1,42	0,86±0,2	4,11±1,07	1,50±0,13

Com o propósito de estudar possíveis diferenças na estrutura cristalina entre os 3 diferentes grupos composicionais formados pelos sedimentos do sítio Taquaraçu, foram realizadas medidas de difração de raios X. De um total de 8 amostras analisadas, 3 são pertencentes ao grupo 1, 3 ao grupo 2 e 2 ao grupo 3. Todas as medidas de difração foram realizadas num difratômetro da RIGAKU, modelo *Miniflex II*, utilizando passo de 0,05° (θ) com 1 segundo de leitura para cada passo. As medidas foram iniciadas em 5° (θ) e terminaram em 80° (θ). Os difratogramas foram analisados utilizando o programa *Crystallographica Search-Match*, versão 1.11.

Na Figura 5.6 apresenta-se o espectro de difração sobreposto para as amostras do grupo 1 (15, 30 e 31), onde foi observada a presença de três fases cristalinas: calcita, quartzo e dolomita.

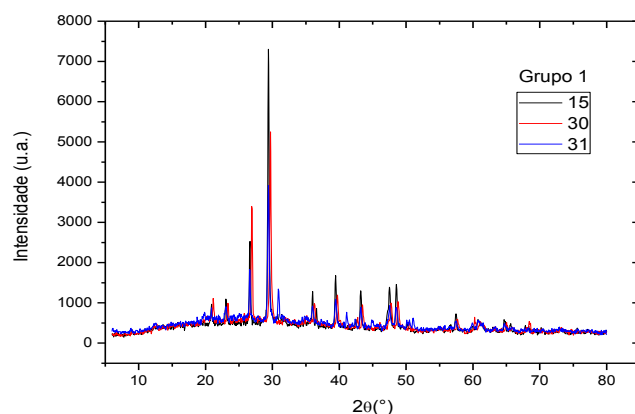


Figura 5.6 - Difração de raios X para as três amostras do grupo 1 (gráficos sobrepostos).

A seguir, foram estudadas, separadamente, as três amostras. Na Figura 5.7 é apresentado o difratograma para a amostra 15 e os padrões de difração de calcita e quartzo. Pode-se observar a existência de dois intensos picos em, aproximadamente, $29,5^\circ$ e 27° que correspondem aos picos da calcita e do quartzo, respectivamente.

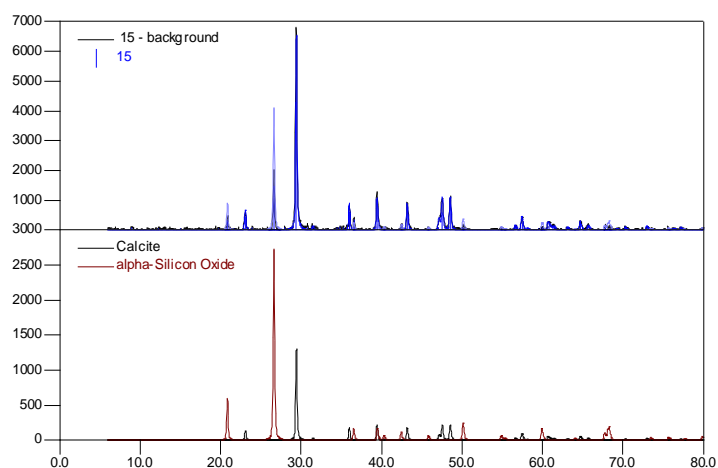


Figura 5.7 - Difratograma da amostra 15 e padrão de difração da calcita e quartzo.

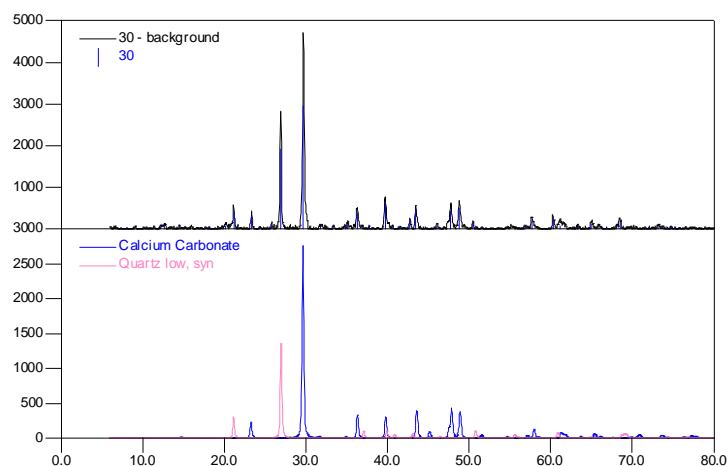


Figura 5.8 - Difratoograma da amostra 30 e padrão de difração da calcita e quartzo.

O difratograma para a amostra 30, Figura 5.8, à semelhança do que o ocorre na amostra 15, é composta por duas fases cristalinas: quartzo e calcita. Novamente se pode observar um pico de calcita muito mais intenso do que o do quartzo.

O difratograma para amostra 31, Figura 5.9, mostrou a presença de calcita, quartzo e dolomita. O pico da calcita neste difratograma foi inferior às duas amostras anteriores, porém continua sendo o pico mais intenso do difratograma.

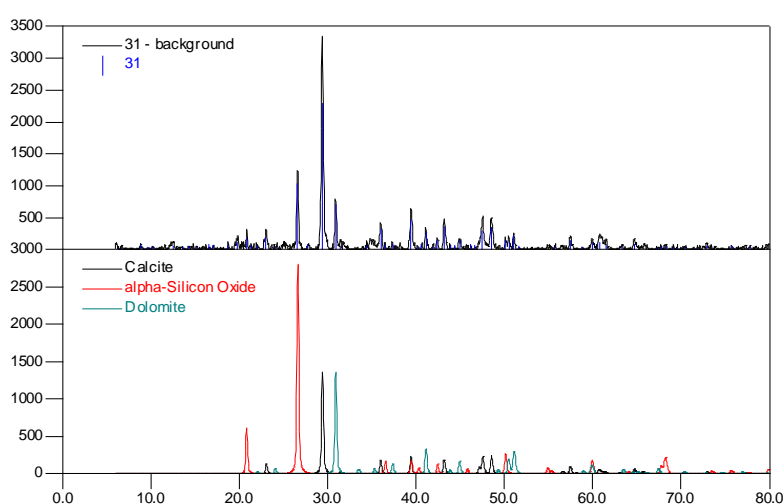


Figura 5.9 - Difratoograma da amostra 31 e padrão de difração da calcita, quartzo e dolomita.

Das 3 amostras selecionadas do grupo 2 (3, 19, 21), Figura 5.10 sobreposta, as fases cristalinas que puderam ser determinadas nesta análise qualitativa foram, basicamente, quartzo, calcita e mica. Nos difratogramas das 3 amostras, se observa uma maior similaridade entre as amostras 19 e 21, com intensos picos de quartzo sem presença de calcita e maior *background*. Já a amostra 3 é diferente em relação às outras duas, apresentando intensos picos de calcita e quartzo, e um menor nível de *background*.

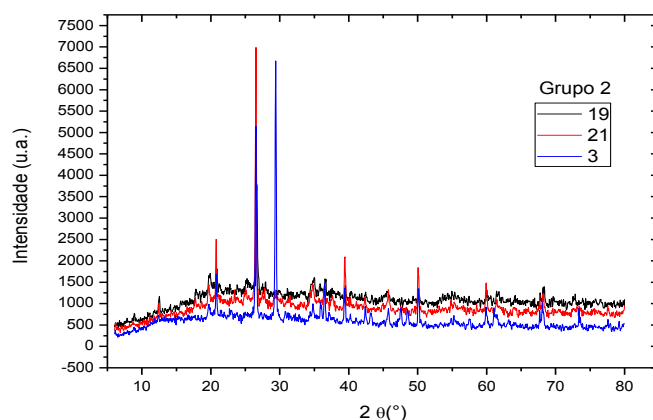


Figura 5.10 - Difração de raios X para as três amostras do grupo 2 (gráficos sobrepostos).

A seguir apresentam-se, separadamente, os difratogramas para cada amostra. Na Figura 5.11 está apresentado o difratograma para a amostra 3, e os padrões de difração das fases cristalinas presentes. Esta amostra é composta basicamente de calcita e quartzo, sendo o pico da calcita o de maior intensidade em comparação ao do quartzo.

Na amostra 19, Figura 5.12, foi constatada a presença de quartzo e mica em pouca quantidade. No difratograma se pode observar um pico em, aproximadamente, 12,5° que não pôde ser identificado, entretanto pode ser indicação da presença de material argiloso.

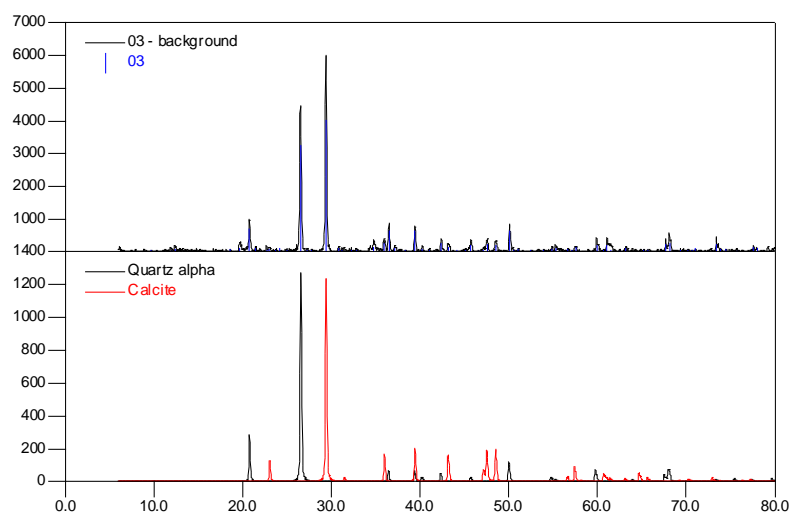


Figura 5.11 - Difratoograma da amostra 3 e padrão de difração do quartzo e calcita.

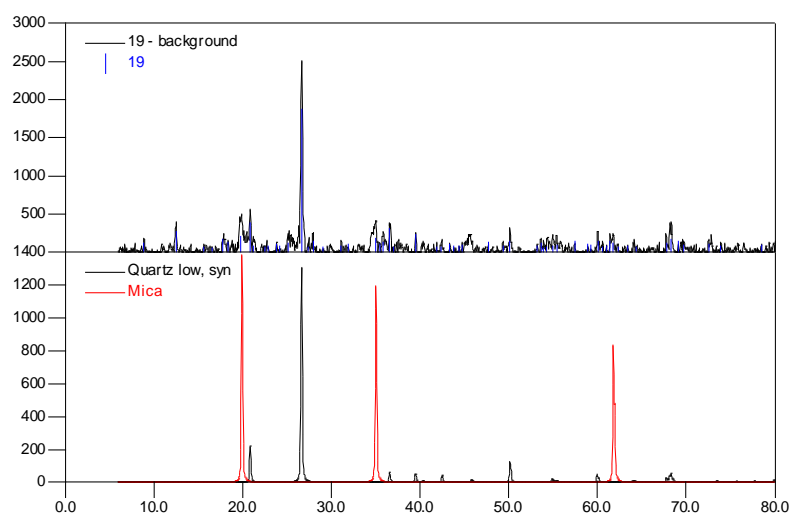


Figura 5.12 - Difratoograma da amostra 19 e padrão de difração do quartzo e mica.

O difratograma da amostra 21, Figura 5.13, mostrou que esta amostra é composta, basicamente, de quartzo, onde é possível observar, novamente, a presença do pequeno pico de baixa intensidade em 12,5° não identificado.

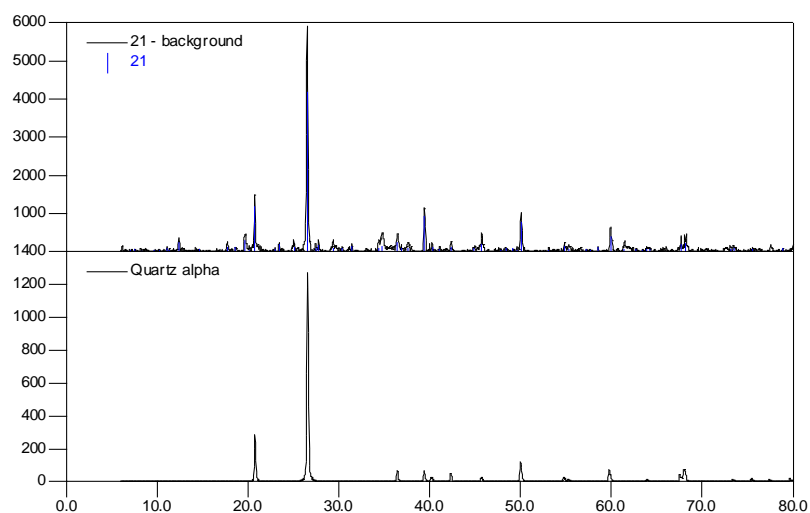


Figura 5.13 - Difratoograma da amostra 21 e padrão de difração do quartzo.

Posteriormente analisaram-se duas amostras do grupo 3 (18 e 33). Os difratogramas sobrepostos das duas amostras são apresentados na Figura 5.14. Assim como nas amostras do grupo 1, é observada uma grande semelhança nos difratogramas das amostras do grupo 3, constituídas basicamente, de quartzo, com um pico de grande intensidade na amostra 18, muito pouca presença de mica e talvez indicação de materiais argilosos, pico em $12,5^\circ$.

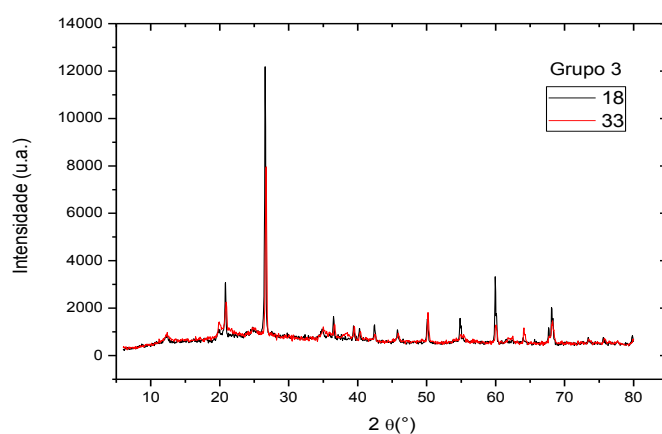


Figura 5.14 - Difração de raios X para as duas amostras do grupo 3 (gráficos sobrepostos).

O espectro da amostra 18 está apresentado na Figura 5.15 e apresenta apenas a fase cristalina do quartzo, com um intenso pico em, aproximadamente, 27° cuja intensidade é superior a todas as outras amostras dos grupos estudados.

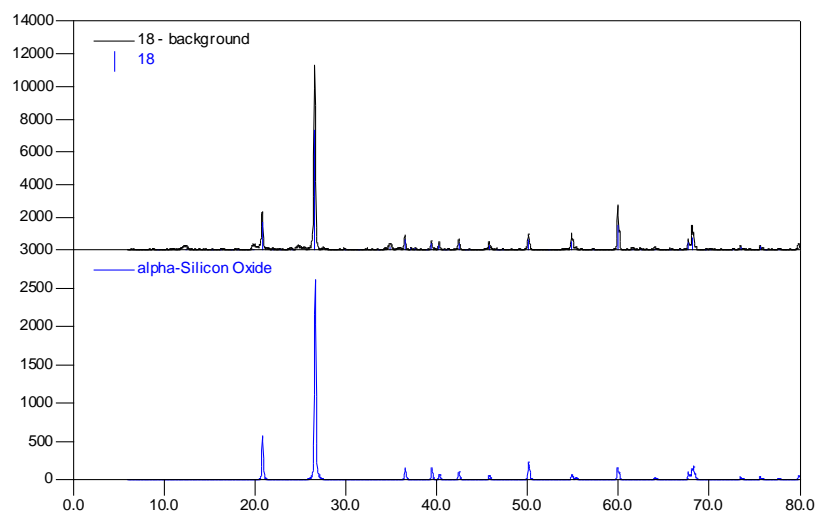


Figura 5.15 - Difratoograma da amostra 18 e padrão de difração do quartzo.

A amostra 33, espectro apresentado na Figura 5.16, é predominantemente composta por quartzo com uma pequena quantidade de mica. O pico de $12,5^\circ$ pode indicar a presença de materiais argilosos.

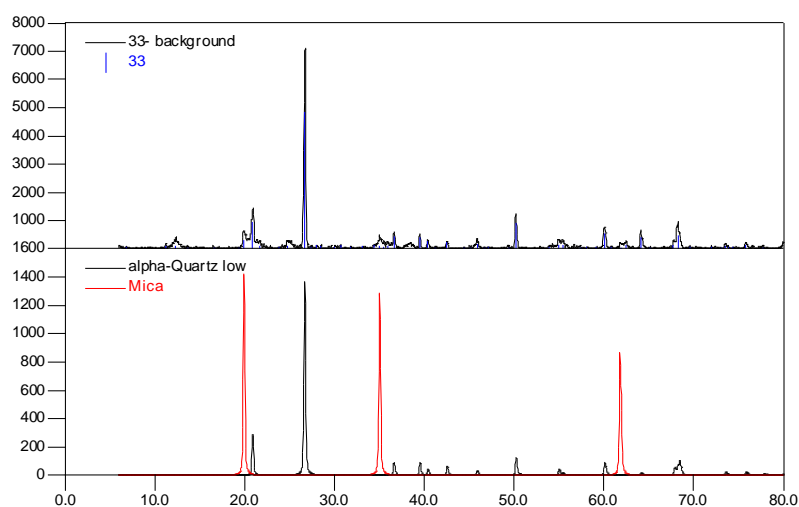


Figura 5.16 - Difratoograma da amostra 33 e padrão de difração do quartzo e mica.

As amostras do grupo 1, estudadas por difração de raios X, mostraram que a calcita é o maior constituinte. Por outro lado, nas amostras dos grupos 2 e 3 o maior constituinte foi o quartzo com nenhuma, ou pelo menos não observada, quantidade de calcita, à exceção da amostra 3. O Ca não foi determinado neste trabalho, pois seriam necessárias modificações nas condições analíticas de INAA. No entanto, pode-se inferir que o Ca está presente nas amostras devido à litologia da rocha na qual o sítio Lapa Grande de Taquaraçu se formou, composta de calcários de alta pureza química, o que poderia estar influenciando na quantidade de calcita.

Porém, baseado nos espectros de XRD, pode-se assumir que o Ca está presente nas amostras que corresponderiam ao grupo considerado antropogênico, grupo 1, na forma de calcita, sendo esta fase cristalina muito superior à do quartzo. Essa maior quantidade de calcita pode ser devido à dissolução do calcário, no entanto, cinzas de fogueira são, predominantemente, compostas por calcita, devido à decomposição do oxalato de cálcio presente nas madeiras [Canti, 2003]. No sítio Lapa das Boleiras [Araujo *et al.*, 2008], próximo ao sítio Lapa Grande de Taquaraçu, a presença do Ca é maior nas cinzas, as quais foram reconhecidas como arqueológicas e essa concentração diminui para amostras que não são as cinzas, a exemplo do que ocorre no sítio Lapa Grande de Taquaraçu. Por tanto, não deve ser desprezada a hipótese de que a calcita presente no grupo 1 poderia ser oriunda da queima de madeira, e por tanto, de origem antrópica.

6. CONCLUSÕES

Neste trabalho foram analisadas 60 amostras de sedimentos provenientes de 4 quadras escavadas do abrigo rochoso Lapa Grande de Taquaraçu. As amostras foram analisadas por análise por ativação com nêutrons instrumental (INAA) e difração de raios X (XRD). Inicialmente, determinou-se a precisão do método de INAA com o material de referência IAEA – *Soil* – 7. O mesmo estudo foi realizado analisando, em quadruplicata, uma amostra de sedimento escolhida aleatoriamente. Os elementos escolhidos foram Ce, Co, Cr, Cs, Eu, Fe, Hf, La, Lu, Na, Sc, Th, U e Yb pois apresentaram precisão $\leq 10\%$. Os resultados das análises das amostras de sedimento foram submetidos à análise de agrupamentos, componentes principais e discriminante. O estudo mostrou a existência de três grupos composicionais distintos, onde a profundidade das amostras teve um papel significativo. Nas amostras foi realizado um estudo da possibilidade de redução de variáveis por meio da análise de Procrustes. Os resultados mostraram que as variáveis Fe, Lu e Ce têm pouco efeito na separação dos grupos podendo ser eliminadas da base de dados. A análise por difração de raios X mostrou que existem diferenças entre as fases cristalinas presentes nas amostras de cada grupo. O grupo 1 apresentou calcita como maior constituinte, que pode ser devido à queima de madeira. Os grupos 2 e 3 são compostos basicamente por quartzo.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Para dar continuidade aos trabalhos de caracterização dos sedimentos do sítio Lapa Grande de Taquaraçu, compreender melhor a forma de ocupação deste sítio e sua importância nos estudos de abandono do carste na região de Lagoa Santa, sugerem-se os seguintes estudos:

- Análise de maior quantidade de amostras de cada quadra;
- Determinação da concentração elementar de amostras de controle, solo estéril, próximo ao abrigo e comparar os resultados com as amostras do próprio abrigo;
- Determinar por métodos analíticos elementos indicativos da presença de ocupação humana;
- Verificar a possibilidade de enriquecimento ou lixiviação dos elementos que compõem a parte antrópica e geológica do abrigo.

8. BIBLIOGRAFIA

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.

AITKEN, M.J. Dating by archaeomagnetic and thermoluminescent methods. **Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences**, 269-277, 1970.

AITKEN, M.J. Luminescence dating: a guide for non-specialist. **Archaeometry**, 31: 147-159, 1989.

AITKEN, M.J. *An Introduction to Optical Dating*. Oxford University Press, Oxford, 1998.

ALEX, B.A.; NICHOLS, D.L.; GLASCOCK, M.D. Complementary compositional analysis of formative period ceramics from Teotihuacan Valley. **Archaeometry**, 54(5): 821-834, 2012.

ALKMIN, F.F.; MARTINS, A.M.N. A bacia intracratônica do São Francisco. Arcabouço estrutural e cenários evolutivos. In: *Bacia do São Francisco: geologia e recursos naturais*. SBG, Belo Horizonte, 9-30, 2001.

ARAUJO, A.G.M.; NEVES, W.A.; PILÓ, L.B.; ATUI, J.P.V. Holocene dryness and human occupation in Brazil during the “Archaic Gap”. **Quaternary Research**, 64: 298-307, 2005.

ARAUJO, A.G.M.; PILÓ, L.B.; NEVES, W.A.; ATUI, J.P.V. Human occupation and paleoenvironments in South America: Expanding the notion of an “Archaic gap”. **Revista do Museu de Arqueologia e Etnologia**. São Paulo, 15/16: 3-35, 2006.

ARAUJO, A.G.M.; FEATHERS, J.K.; ARROYO-KALIN, M.; TIZUKA, M.M. Lapa das boleiras rockshelter: stratigraphy and formation processes at a paleoamerican site in Central Brazil. **Journal of Archaeological Science**, 35: 3186-3202, 2008.

ARRHENIUS, O. Die phosphatfrage. **Zeitschrift für Pflanzenernährung, Dungung, und Bodenkunde**, 10: 185-194, 1929.

ARRHENIUS, O. Investigation of soil from old Indian sites. **Ethnos**, 2(4): 122-136, 1963.

ARRUDA, W.O. Wilhelm Conrad Röntgen: 100 anos da descoberta dos raios X. **Arquivos de Neuro-Psiquiatria**, 54(3): 525-531, 1996.

ARTIOLI, G. Mineralogy an archaeometry: fatal attraction. **European Journal of Mineralogy**, 23: 849-855, 2001.

ATKINS, P.; JONES, L. *Princípios de Química: Questionando a Vida Moderna e o Meio Ambiente*. Bookman, Porto Alegre, 2001.

AULER, A.S.; SMART, P.L.; WANG, X.; PILÓ, L.B.; EDWARDS, R.L.; CHENG, H. Cyclic sedimentation in Brazilian caves: Mechanism and Palaeoenvironmental significance. **Geomorfology**, 106: 142-153, 2009.

AVINO, P.; CAPANNESI, G.; MANIGRASSO, M.; SABBIONI, E.; ROSADA, A. Element assessment in whole blood, serum and urine of three Italian healthy sub-populations by INAA. **Microchemical Journal**, 99: 548-555, 2011.

BARBA, L. La química en El estudio de áreas de actividad. *In: Análisis de Unidades Habitacionales Mesoamericanas y sus Áreas de Actividad*. Ciudad Universitaria, México, DF: Universidad Nacional Autónoma de México, 21-39, 1986.

BARBA, L. Chemical residues in lime-plastered archaeological floors. **Geoarchaeology: An International Journal**, 22(4): 439-452, 2007.

BARCELÓ, C.; PAWLOWSKY, V.; GRUNK, E. Some aspects transformations of compositional data and the identification of outliers. **Mathematical Geology**, 28(4): 501-518, 2005.

- BAUDOUIN, M. Method for determining the inorganic constituents of prehistoric metallic axes: Employment of spectroscopy analysis. **Compt. Rend.**, 173: 862-863, 1921.
- BAXTER, M.J.; JACKSON, C.M. Variables selection in artifacts compositional studies. **Archaeometry**, 43(2): 253-268, 2001.
- BECK, C.W.; WILBUR, E.; MERET, S. Infrared spectra and the origin of amber. **Nature**, 201: 256-257, 1964.
- BECK, C.W., WILBUR, E.; MERET, S.; KOSSOVE, D.; KERMANI, K. The infrared spectra of amber and the identification of Baltic amber. **Archaeometry**, 8: 96-109, 1965.
- BECK, C.W. Spectroscopic investigations of amber. **Applied Spectroscopy Reviews**, 22: 57-110, 1986.
- BISHOP, R.L.; CANOUTS, V.; CROWN, P.L.; ATLEY, S.P. Sensitivity, precision and accuracy: Their roles in ceramic compositional data bases. **American Antiquity**, 55(2): 537-546, 1990.
- BODE, P. Opportunities for innovation in neutron activation analysis. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, 291(2): 275-280, 2012.
- BØTTER-JENSEN, L.; DULLER, G.A.T.; MURRAY, A.S. A new system for measuring OSL from quartz samples. **Nuclear Tracks and Radiation Measurements**, 20: 549-553, 1992.
- BØTTER-JENSEN, L.; McKEEVER, S.W.S.; WINTLE, A.G. *Optically Stimulated Luminescence Dosimetry*. Elsevier, Amsterdam, 2003.
- BOULANGER, M.T.; DAVIS, R.S.; GLASCOCK, M.D. Preliminary characterization and regional comparison of the Dasht-i-Nawur obsidian source near Ghazni, Afghanistan. **Journal of Archaeological Science**, 39: 2320-2328, 2012.

BOURDON, B.; HENDERSON, M.; LUNDSTROM, C.C.; TUERNER, S.P. Uranium-series geochemistry. *In: Reviews in Mineralogy & Geochemistry vol. 52*, Mineralogical Society of America, Washington, 2003.

BOWEN, H.J.M.; GIBBONS, D. *Radioactivation Analysis*. Oxford University Press, Oxford, 1963.

BOYD, G.E. Method of activation analysis. **Analytical Chemistry**, 21(3), 335-347, 1949.

BROWN, H.; GOLDBERG, E. The neutron pile as a tool in quantitative analysis; The gallium and palladium content of iron meteorites. **Science**, 109: 347-353, 1949.

CALLEY, E.R. Klaproth as a pioneer in the chemical investigations of antiquities. **Journal of Chemical Education**, 26(5): 242-268, 1949.

CALLEY, E.R. *Analysis of ancient glasses 1790-1957: a comprehensive and critical survey*. The Corning Museum of Glass, NY, 1962.

CALLEY, E.R. The early history of chemistry in the service of archaeology. **Journal of Chemistry Education**, 44(3): 120-123, 1967.

CALLISTER, W.D. *Materials Science and Engineering: An introduction*. John Wiley & Sons, 7th Ed., USA, 2007.

CANTI, M.G. Aspects of the chemical and microscopic characteristics of plant ashes found in archaeological soils. **Catena**, 54: 339-361, 2003.

CHADWICK, J. Possible existence of a neutron. **Nature**, 192: 312, 1932.

CHAUVIN, R.; LÉVÊQUE, P. Utilisation d'un discriminateur d'impulsions associé à un détecteur γ à scintillation pour l'analyse par activation. **International Journal of Applied Radiation and Isotopes**, 1: 115-122, 1956.

CHRISTOFOLETTI, A. A morfologia Cársica. *In: Geomorfologia*. Edgar Blucher, 2^a Ed., 153-158, São Paulo, 1980.

CHUNG, H.; GONZALEZ, P.; RAMIREZ, A.; SCHAAF, P.; LEE, I. Rethinking about chronology of Chichen Itza by thermoluminescence dating of volcanic glass. **Mediterranean Archaeology and Archaeometry**, 10(4): 115-120, 2010.

COGSWELL, J.W.; NEFF, H.; GLASCOCK, M.D. The effect of firing temperature on the Elemental Characterization of pottery. **Journal of Archaeological Science**, 23: 283-287, 1996.

CURIE, I.; JOLIOT, F. Production artificielle d'éléments radioactifs. Preuve chimique de la transmutation des elements. **Journal de Physique**, 4: 153-156, 1934.

DAMON, P.E.; DONAHUE, D.J.; GORE, B.H.; HATHEWAY, A.L.; JULL, A.J.T.; LINICK, T.W.; SERCEL, P.J.; TOOLIN, L.J.; BRONK, C.R.; HALL, E.T.; HEDGES, R.E.M.; HOUSLEY, R.; LAW, I.A.; PERRY, C.; BONANI, G.; TRUMBORE, S.; WOELFLI, W.; AMBERS, J.C.; BOWMAN, S.G.E.; LEESE, M.N.; TITE, M.S. Radiocarbon dating of the shroud of Turin. **Nature**, 337: 611-615, 1989.

DAMOUR, M.A. Sur la composition des haches en Pierre Trouvées dans les monuments celtiques et chez lez tribus sauvages. **Comptes Renduz Hebdomadaires des Séances de l'Académie des Sciences**, 61: 357-368, 1865.

DANIELS, F.; BOYD, C.A.; SAUNDERS, D.F. Thermoluminescence as a research tool. **Science**, 117: 343-349, 1953.

DARDENNE, M.A. Os grupos Paranoá e Bambuí na faixa dobrada Brasileira. SGB, Simpósio sobre o Cráton de São Francisco e suas faixas marginais, Salvador, 140-157, 1981.

DAVY, H. Some experiments and observations on the colours used in painting by the ancients. **Philosophical Transactions of the Royal Society of London**, 105: 97-124, 1815.

DE CORTE, F.; SIMONITS, A. Recommended nuclear data for use in the k_0 standardization of neutron activation analysis. **Atomic Data and Nuclear Data Tables**, 85: 47-67, 2003.

DE SOETE, D.; GIJBELS, R.; HOSTE, J. *Neutron Activation Analysis*. Wiley-Interscience, London, 1972.

DEISENHOFER, J.; EPP, O.; MIKI, K.; HUBER, R.; MICHEL, H. X-ray structure analysis of a membrane protein complex. Electron density a 3 Å resolution and a model of the chromophores of the photosynthetic reaction center from *Rhodospseudomonas viridis*. **Journal of Molecular Biology**, 180(2): 385-398, 1984.

DILLEHAY, T.D. Profiles in Pleistocene history. *In: Handbook of South American Archaeology*. Springer, NY, 29-43, 2008.

EDIT, R.C. Theoretical and practical considerations in analysis of anthrosols. *In: Archaeological Geology*. Yale University Press, New Haven, CT, 1985.

EHMANN, W.D.; VANCE, D.E. Studies of trace elements involvement in human disease by in vitro activation analysis. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, 23(2): 429-445, 1996.

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

ENGH, R.A.; HUBER, R. Accurate bond and angle parameters for X-ray protein structure refinement. **Acta Crystallography**, A47: 392-400, 1991.

ENTWISTLE, J.A. The geoarchaeological significance and spatial variability of a range of physical and chemical soil properties from a former habitation site, Isle of Skye. **Journal of Archaeological Science**, 27: 287-3003, 2000.

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-Matro-Grossense. **Canindé, Xingó**, 4: 326-368, 2004.

FERMI, E.; AMALDI, E.; D'AGOSTINO, O.; RASETTI, F.; SEGRÈ, E. Artificial radioactivity produced by neutron bombardment. **Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character**, 146(857): 483-500, 1934.

FRONTASYEVA, M.V. Neutron Activation Analysis in the life sciences. **Physics of Particles and Nuclei**, 42(2): 332-378, 2011.

FUNTUA, I.I.; OLADIPO, M.O.A.; NJINGA, R.L.; JONAH, S.A.; YUSUF, I.; AHMED, Y.A. Evaluation for accuracy and applicability of instrumental neutron activation analysis of geological materials on Nigeria Nuclear Research Reactor - 1 (NIRR – 1). **International Journal of Applied Science and Technology**, 2(1): 286-292, 2012.

GAILLARDET, J.; DUPRÉ, B.; ALLÈGRE, J. A global geochemical mass budget applied to the Congo Basin rivers: Erosion rates and continental crust composition. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, 59(17): 3469-3485, 1995.

GIBBS, R.J. The geochemistry of the Amazon River system: part I – the factors that control the salinity and the composition and concentration of the suspended soils. **Geological Society of America Bulletin**, 78(10): 1203-1232, 1967.

GILARDONI, A.; ORSIRI, R.A.; TACCANI, S. *X-rays in art: physics – techniques – applications*. Gilardoni S.P.A., Italy, 1977.

GLASCOCK, M.D. Characterization of archaeological ceramics at MURR by neutron activation analysis and multivariate statistics. *In: Chemical Characterization of Ceramic Pastes in Archaeology*. Prehistory Press: Madison, 11-26, 1992.

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

GREENBERG, R.R.; MACKEY, E.A.; BECKER, D.A. The application of neutron activation analysis for the certification of the new NIST fly ash SRM. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, 193(1): 7-14, 1995.

GREENBERG, R.R.; BODE, P.; FERNANDES, E.A.N. Neutron activation analysis: A primary method of measurement. **Spectrochimica Acta**, B 66: 193-241, 2011.

GUIMARÃES, L.M.P, HOLTEN, B. O Instituto Histórico e Geográfico Brasileiro, a Real Sociedade dos Antiquários do Norte e o Dr. Peter Wilhelm Lund: a suposta

presença escandinava na Terra de Santa Cruz e a ciência. **Latin American Studies Association, April 17 – 19**, Guadalajara – Mexico, 1997.

HARBOTTLE, G. Chemical characterization in archaeology. *In: Context for prehistoric exchange*. Academic Press, NY, 13-51, 1982.

HAIR, J.F.J.; ANDERSON, R.E.; TATHAN, R.L.; BLACK, C. *Análise Multivarada de Dados*. Bookman, Porto Alegre, 2005.

HAZENFRATZ, R.; OLIVEIRA, P.M.S. Comparative study among outlying detection methods and two transformations in experimental data. **International Nuclear Atlantic Conference – INAC, October 24-28**, Belo Horizonte, MG – Brazil, 2011.

HAZENFRATZ, R.; MONGELÓ, G.; MUNITA, C.S.; NEVES, E.G. Comparison of INAA Elemental composition data between Lago Grande and Osvaldo archaeological sites in the Central Amazon: a first perspective. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, 291(1): 43-48, 2012.

HEVESY, G.; LEVY, H. The action of neutrons on the rare earth elements. **Det. Kgl. Danske Videnskabernes Selskab Matemastyk-fysiske Meddelelser, XIV**, 5: 3-34, 1936.

HJULSTRÖM, B.; ISAKSSON, S. Indentification of activity area signatures in a reconstructed Iron Age house by combining element and lipid analyses of sediments. **Journal of Archaeological Science**, 36(1): 174-183, 2009.

HODDER, I. The interpretation of documents and material culture. *In: Handbook of Qualitative Research*. Sage Publications, UK, 2nd Ed., 703-717, 2000.

HOOLER, J.F.; SKOOG, D.A.; CROUCH, S.R. *Princípios de Análise Instrumental*. Bookman, 6^a Ed., Porto Alegre, 2009.

HUNTLEY, D.J. On the zeroing of the thermoluminescence of sediments. **Physics and Chemistry of Minerals**, 12: 122-127, 1985.

INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. Use of research reactors for neutron activation analysis, IAEA-TECDOC-1215, Vienna, 1998.

INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. Reference neutron activation library, IAEA-TECDOC-1285, Vienna, 2002.

INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. Manual for reactor produced radioisotopes, IAEA-TECDOC-1340, Vienna, 2003.

INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. Nuclear Analytical Techniques in Archaeological Investigations, IAEA-TRS416, Vienna, 2003.

JENKINS, R. *An Introduction to X-ray Spectrometry*. Heyden & Son Ltd., Great Britain, 1974.

JENKINS, R.; SNYDER, R.L. *Introduction to X-ray Powder Diffraction*. John Wiley & Sons, Canada, 1996.

JONES, F.F. Rhosica, Vasa. **American Journal of Archaeology**, 49(1): 45-51, 1945.

KATONA, G.; ANDRÉASSON, U.; LANDAU, E.M.; ANDRÉASSON, L.E.; NEUTZE, R. Lipidic cubic phase crystal structure of the photosynthetic reaction centre from Rhodospirillum rubrum at 2.35 Å resolution. **Journal of Molecular Biology**, 331(3): 681-692, 2003.

KAWAMURA, H.; PARR, R.M.; DANG, H.S.; TIAN, W.; BARNES, R.M.; IYENGAR, G.V. Analytical quality assurance procedures developed for the IAEA's reference Asian man project (Phase 2). **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, 245(1): 123-126, 2000.

KENNEDY, G.; KNOPFF, L. Dating by thermoluminescence. **Archaeology**, 13: 147-148, 1960.

KIM, I.J.; LEE, K.S.; HWANG, E.; MIN, H.S.; YIM, Y.H. Accurate measurement of bromine contents in plastic samples by instrumental neutron activation analysis. **Analytica Chimica Acta**, 769: 22-29, 2013.

KING, S.M. The spatial organization of food sharing in early postclassic households: an application of soil chemistry in ancient Oxaca, Mexico. **Journal of Archaeological Science**, 35: 1224-1239, 2008.

- KITTEL, C. *Introduction to Solid State Physics*. John Wiley & Sons, USA, 2005.
- KRZANOWSKI, W.J. Selection of variables to preserve multivariate data structure, using principal components. **Applied Statistic**, 36(1): 22-33, 1987.
- KRZANOWSKI, W.J. A stopping rule for structure-preserving variable selection. **Statistic and Computing**, 6: 51-56, 1996.
- LATHAM, A.G. Uranium-series dating. In: *Handbook of Archaeological Sciences*. John Wiley and Sons, England, 63-72, 2001.
- LAYARD, A.H. *Discoveries among the ruins of Nineveh and Babylon*. Harper & Brothers, NY, 1853.
- LELIAERT, G.; HOSTE, J.; EECKHAUT, J. Activation analysis of vanadium in high alloy steels using manganese as internal standard. **Analitica Chimica Acta**, 19: 100-107, 1958.
- LEUTE, U. *Archaeometry, an introduction to physical methods in archaeology and the history of art*. Weinheim, NY, 1987.
- LIAN, O.B.; ROBERTS, R.G. Dating the Quaternary: progress in luminescence dating of sediments. **Quaternary Science Review**, 25: 2449-2468, 2006.
- MACDONALD, B.L.; HANCOCK, R.G.V.; CANNON, A.; PIDRUCZNY, A. Geochemical characterization of ochre from central coastal British Columbia, Canada. **Journal of Archaeological Science**, 38: 3620-3630, 2011.
- MALAINY, M.E. Radiocarbon dating. In: *A Consumer's Guide to Archaeological Sciences – Analytical Techniques*. Springer, 91-108, NY, 2011.
- MANCIA, R. *L'esame scientifico delle opere d'arte ed il loro restauro*. Ulrico Hoepli, Italia, 1944.
- MANGUEIRA, G.M.; TOLEDO, R.; TEIXEIRA, S.; FRANCO, R.W.A. A study of firing temperature of archaeological pottery by X-ray diffraction and electron

paramagnetic resonance. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, 72: 90-96, 2011.

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

McCLURE, S.B.; BERNARBEU, J.; GARCÍA, O.; AURA, E.; MOLINA, L.; DESCANTES, C.; SPEAKMAN, R.J.; GLASCOCK, M.D. Testing technological practices: neutron activation analysis of Neolithic ceramics from Valencia, Spain. **Journal of Archaeological Science**, 33: 671-680, 2006.

McFEE, C.J.; TITE, M.S. Luminescence dating of sediments – the detection of high equivalent dose grains using an imaging photon detector. **Archaeometry**, 40: 153-168, 1998.

McFEE, C.J. The measurement of single grain IRSL EDs using an imaging photon detector. **Quaternary Science Reviews**, 17: 1001-1008, 1998.

MENEZES, M.A.B.C.; SABINO, C.V.S.; FRANCO, M.B.; KASTNER, G.F.; MONTTOYA ROSSI, E.H. k_0 -Instrumental neutron activation analysis establishment at CDTN, Brazil: A successful history. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, 257(3): 627-632, 2003.

MORRISON, G.H.; COSGROVE, J.F. Activation analysis of trace impurities in silicon using scintillation spectrometry. **Analytical Chemistry**, 27(5): 810-813, 1955.

MUNAYCO, P.; SCORZELLI, R.B. Characterization of the firing conditions of archaeological Marajoara pottery by Mössbauer spectroscopy and X-ray diffraction. **Hyperfine Interactions**, 2012.

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.; OLIVEIRA, P.M.S.; MOMOSE, E.F.; PLA, R.; MORENO, M.; ANDONIE, O.; FALABELLA, F.; MUNOZ, L.; KOHNENKAMP, I. Intercomparison among three activation analysis laboratories in South America. **Journal of Trace and Microprobe Techniques**, 19(2): 189-196, 2001.

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, 2004.

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

MUNITA, C.S. Arqueometria: Estudo de interfaces. **Clio Arqueológico**, 2: 30-42, 2005b.

MUNITA, C.S. La contribución de la química a la arqueología. *In: Las Técnicas Analíticas Nucleares y El Patrimônio Cultural*. Ediecuatorial, Quito, 23-33, 2010.

MURRAY, A.S.; ROBERTS, R.G.; WINTLE, A.G. Equivalent dose measurement using a single aliquot of quartz. **Radiation Measurements**, 27: 171-184, 1997.

MURRAY, A.S.; MEJDAHL, V. Comparison of regenerative-dose single-aliquot and multiple aliquot (SARA) protocols using heated quartz from archaeological sites. **Quaternary Science Reviews**, 18: 223-229, 1999.

MUSTY, J. Archaeology, art and antiquities. **Proceedings of the Analytical Division of the Chemical Society**, 94-103, 1976.

NEFF, H. Theory, sampling and analytical techniques in the archaeological study of prehistoric ceramics. **American Antiquity**, 58(1): 23-54, 1993.

NYARKO, B.J.B.; BREDWA-MENSAH, Y.; DAMPARE, S.B.; AKAHO, E.H.K.; OSAE, S.; PERBI, A.; CHATT, A. Investigation of trace elements in ancient pottery from Jenini, Brong Ahafo region, Ghana by INAA and Compton suppression spectrometry. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B**, 263: 196-203, 2007.

OLIVEIRA, P.M.S.; MUNITA, C.S. Influência do valor crítico na detecção de valores discrepantes em arqueometria. **48ª Reunião Anual da Região Brasileira da Sociedade Internacional de Biometria, 07-11 de Julho**, Lavras, MG – Brasil, 545-550, 2003.

OLIVEIRA, G.C.; FARIA, M.M.; FERNANDES, E.I.F. Geoprocessing in modeling ecological corridors in the Lagoa Santa Karst APA (MG). **Proceedings of 4th GEOBIA, May 4-5**, Rio de Janeiro - Brazil, 672-677, 2012.

OTTO, H.; WITTER, W. *Handbuch der ältesten vorgeschichtlichen metallurgie in mitteleuropa*. Johann Ambrosius Barth, Leipzig, 1957.

PARENGAM, M.; JUDPRASONG, K.; SRIANUJATA, S.; JITTINANDANA, S.; LAOHAROJANAPHAND, S.; BUSAMONGKO, A. Study of nutrients and toxic minerals in rice and legumes by instrumental neutron activation analysis and graphite furnace atomic absorption spectrophotometry. **Journal of Food Composition and Analysis**, 23: 340-345, 2010.

PARNELL, J.J.; TERRY, R.E. Soil chemical analysis applied as an interpretative tool for ancient human activities in Piedras Negras, Guatemala. **Journal of Archaeological Science**, 29(4): 379-404, 2002.

PARR, R.M.; FAJGELJ, A.; DEKNER, R.; VERA RUIZ, H.; CARVALHO, F.P.; PROVINEC, P.P. IAEA analytical quality assurance programmes to meet the present and future needs of developing countries. **Journal of Radionalytical and Nuclear Chemistry**, 360: 287-290, 1998.

PEARLMAN, I.; ASARO, F. Pottery analysis by neutron activation. *In: Science and Archaeology*. MIT Press, Cambridge, 182-195, 1971.

PESSENDA, L.C.R.; GOUVEIA, S.E.M.; RIBEIRO, A.S.; OLIVEIRA, P.E., ARAVENA, R. Late Pleistocene and Holocene vegetation changes in northeastern Brazil determined from carbon and charcoal records. **Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology**, 297: 597-608, 2010.

PIZARRO, C.; PÉREZ-DEL-NOTARIO, N.; SÁENZ-GONZÁLEZ, C.; RODRÍGUEZ-TECEDOR, S.; GONZÁLEZ-SÁIZ, J.M. Matching past and present ceramic production in the Banda area (Ghana): Improving the analytical performance of neutron activation analysis in archaeology using multivariate analysis techniques. **Archaeometry**, 54(1): 101-113, 2012.

POLLARD, A.M.; BATT, C.; STERN, B.; YOUNG, S.M.M. Archaeology and analytical chemistry. *In: Analytical Chemistry in Archaeology*. Cambridge University Press, 3-30, 2007.

POLLARD, M.; HERON, C. The development of archaeological chemistry. *In: Archaeological Chemistry*. RSC Publishing, 2nd Ed., 1-18, 2008.

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

PRUSSIN, S.G.; HARRIS, J.A.; HOLLANDER, J.M. Application of lithium-drifted germanium gamma-ray detectors to neutron activation analysis. **Analytical Chemistry**, 37(9): 1127-1132, 1965.

PSZONICKI, L.; HANNA, A.N.; SUSCHNY, O. Report on the intercomparison run IAEA Soil-7: Trace elements in soil. IAEA/PL/112, IAEA, Vienna, 1984.

RENFREW, C.; BAHN, P. *Archaeology: theories, methods, practice*. Thames and Hudson, 2nd Ed., London, 1996.

RIBEIRO, R.B. Caracterização físico-química da cerâmica arqueológica do sítio São Paulo II. Dissertação de mestrado, 2013.

RICHTER, D.; HUBLIN, J.J.; JAUBERT, J.; McPHERRON, S.; SORESSI, M.; TEXIER, J.P. Thermoluminescence dates for the middle palaeolithic site of Chez-Pinaud Jonzac (France). **Journal of Archaeologic Science**, 40: 1176-1185, 2013.

ROBERTS, R.G. Luminescence dating in archaeology: from origins to optical. **Radiation measurements**, 27(5/6): 819-892, 1997.

RORABACHER, D.B. Statistical treatment for rejection of deviant values: Critical values of Dixon's "Q" parameter and related subrange ratios at the 95% confidence level. **Analytical Chemistry**, 63(2): 139-146, 1991.

ROSADO, A. História da arte técnica e arqueometria: Uma contribuição no processo de autenticação de obras de arte. *In: 19&20 – A Revista Eletrônica DezenoveVinte*, 3(2):

2008. Disponível em: http://www.dezenovevinte.net/obras/obras_arqueometria.htm.
Último acesso: 04/2013.

SANTOS, J.O.; MUNTA, C.S.; VALÉRIO, M.E.G.; VERGNE, C. Arqueoestatística aplicada ao estudo composicional de cerâmicas arqueológicas. **Canindé, Xingó**, 9: 59-88, 2007.

SANTOS, J.O.; MUNTA, C.S.; VALÉRIO, M.E.G.; VERGNE, C.; OLIVEIRA, P.M.S. Correlations between chemical composition and provenance from Justino site ceramics by INAA. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, 278(1): 185-190, 2008.

SANTOS, J.O.; MUNTA, C.S.; TOYOTA, R.G.; VERGNE, C.; SILVA, T.; OLIVEIRA, P.M.S. The archaeometry study of the chemical and mineral composition of pottery from Brazil's northeast. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, 281:189-192, 2009.

SANTOS, J.O.; MUNTA, C.S.; SOARES, E.A.A. Chemical study of sediments from Solimões and Negro rivers. **International Nuclear Atlantic Conference – INAC, October 24-28**, Belo Horizonte, MG – Brazil, 2011.

SAYRE, E.V.; DODSON, R.W.; THOMPSON, D.B. Neutron activation study of Mediterranean potsherds. **American Journal of Archaeology**, 61(1): 35-41, 1957.

SAYRE, E.V.; DODSON, R.W. Brookhaven procedures for statistical analysis of multivariate archaeometric data. Brookhaven National Laboratory Report BNL-23128, NY, 1975 (unpublished).

SCHWEIGER, A.; JESCHKE, G. *Principles of pulse electron paramagnetic resonance*. Oxford University Press, NY, 2001.

SCOLLAR, I. 25 years of computer applications in archaeology. **Archaeology in the Age of the Internet: Proceedings of 25th Anniversary Conference of CAA**, Birmingham, April, 1997.

SEDDA, A.F.; ROSSI, G. Bullets fragments identification by comparison of their chemical composition obtained using instrumental neutron activation analysis. **Forensic Science International**, 206: e5-e7, 2011.

SEO, D; VASCONCELLOS, M.B.A.; SAIKI, M.; CATHARINO, M.G.M.; MOREIRA, E.G.; SOUZA, E.C.P.M.; PEREIRA, C.D.S. Vanadium biomonitoring by using perna perna (Linnaeus, 1758) mussels transplanted in the coast of the State of São Paulo, Brazil. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, 291(1): 101-105, 2012.

SHACKLEY, M.S. Archaeological petrology and the archaeometry of lithic materials. **Archaeometry**, 50(2): 194-215, 2008.

SPEAKMAN, R.J.; GLASCOCK, M.D. Acknowledging fifty years of neutron activation analysis in archaeology. **Archaeometry**, 49(2): 179-183, 2007.

STALLARD, R.F.; EDMOND, J.M Geochemistry of the Amazon. 2 The influence of geology and weathering environment on the dissolved load. **Journal of the Geophysical Research**, 88(C14): 9671-9688, 1983.

STERNBERG, R.S. Archaeomagnetism in archaeometry – A semi-centennial review. **Archaeometry**, 50(6): 983-998, 2008.

STONE, J.F.S.; THOMAS, L.C. The use and distribution of faience in the ancient east and prehistoric Europe. **Proceedings of the Prehistoric Society**, 22: 37-84, 1956.

STONER, W.D.; GLASCOCK, M.D. The forest or the trees? Behavioral and methodological considerations for geochemical characterization of heavily-tempered ceramic pastes using NAA and LA-ICP-MS. **Journal of Archaeological Sciences**, 39: 2668-2683, 2012.

SZMUK, P.E.; WATANABE, S. Dating of brazilian indian pottery by TLD. **Publ IEA** **231**, 1971.

Taelman, D.; Elburg, M.; Smet, I.; De Paepe, P.; Lopes, L.; Vanhaecke, F.; Vermeulen, F. Roman marble from Lusitania: a petrographic and geochemical characterization. **Journal of Archaeological Science**, 40: 2227-2236, 2013.

TAYLOR, R.E. Fifty years of radiocarbon dating: This widely applied technique has made major strides since its introduction a half-century ago at the University of Chicago. **American Scientist**, 88(1): 60-67, 2000.

TEIXEIRA, W.; TOLEDO, M.D.; FAIRCHILD, T.R.; TAIOLI, F. *Decifrando a Terra*. Companhia Nacional, São Paulo, 2008.

THELLIER, E. Sur la direction du champ magnetique terrestre, en France, durant les deux derniers millenaires. **Physics of the Earth and Planetary Interiors**, 24: 89-132, 1981.

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

TOYOTA, R.G. Caracterização química da cerâmica Marajoara. Dissertação de Mestrado, 2009.

TRAVESI, A. *Análisis por activación neutrónica: teoria, práctica y aplicaciones*. Ediciones J.E.N., Madrid, 1975.

TUDELA, D.R.G.; TATUMI, S.H.; YEE, M.; BRITO, S.L.M.; MORAIS, J.L.; MORAIS, D.; PIEDADE, S.C.; MUNITA, C.S.; HAZENFRATZ, R. TL, OSL and C-14 dating results of the sediments and bricks from mummified nun's grave. **Anais da Academia Brasileira de Ciências**, 84(2): 237-244, 2012.

VAN VLACK, L.H. *Princípios de Ciência dos Materiais*. Edgar Blucher, 13ª Ed., São Paulo, 2000.

WALTER, R.C. Potassium-Argon/Argon-Argon dating methods. In: *Chronometric Dating in Archaeology*. Plenum, NY, 97-126, 1997.

WILMSHURTS, J.M.; HUNT, T.L.; LIPO, C.P.; ANDERSON, A.J. High-precision radiocarbon dating shows recent and rapid initial human colonization of east Polynesia. **Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America**, 108(5): 1815-1820, 2010.

WILSON, C.A.; DAVIDSON, D.A.; CRESSER, M.S. Mult-element soil analysis: as assessment of its potential as an aid to archaeological interpretation. **Journal of Archaeological Science**, 35(2): 412-424, 2008.

WINTLE, A.G. Fifty years of luminescence dating. **Archaeometry**, 50(2): 276-312, 2008.

ZHU, J.; GLASCOCK, M.D.; WANG, C.; ZHAO, X.; LU, W. A study of limestone from the longmen Grottoes of Henan province, China by neutron activation analysis. **Journal of Archaeological Science**, 39: 2568-2573, 2012.

ZOGBI, L. Expedição à Lapa do Mosquito, Curvelo/MG, em 29 e 30/11/08. http://www.institutodocarste.org.br/br/index.php?option=com_content&task=view&id=109&Itemid=1. Último acesso 04/2013.

ZOLOE, A.; BORTOLUSSI, C.; BRUSTOLON, M. Echo detected EPR as a tool for detecting radiation-induced defect signals in pottery. **Radiation Measurements**, 46(8): 676-679, 2011.