



UNIVERSIDADE
ESTADUAL DE LONDRINA

CHEILA SUMENSSI DE ARAUJO DESANTI

**ESTUDO DE CERÂMICAS DO COMPLEXO
ARQUEOLÓGICO VENTARRÓN-COLLUD,
LAMBAYEQUE – PERU, UTILIZANDO
METODOLOGIAS NUCLEAR-ATÔMICO-
MOLECULARES E ANÁLISE MULTIVARIADA
EXPLORATÓRIA**

CHEILA SUMENSSI DE ARAUJO DESANTI

**ESTUDO DE CERÂMICAS DO COMPLEXO
ARQUEOLÓGICO VENTARRÓN-COLLUD,
LAMBAYEQUE – PERU, UTILIZANDO
METODOLOGIAS NUCLEAR-ATÔMICO-
MOLECULARES E ANÁLISE MULTIVARIADA
EXPLORATÓRIA**

Tese de Doutorado apresentada ao curso
de Pós-graduação em Física da
Universidade Estadual de Londrina, como
requisito parcial à obtenção do título de
Doutor em Física.

Orientador: Carlos Roberto Appoloni

Coorientador: Renato Akio Ikeoka

Londrina
2025

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor, através do Programa de Geração Automática do Sistema de Bibliotecas da UEL

C515e Desanti, Cheila Sumenssi de Araujo.
Estudo de cerâmicas do Complexo arqueológico Ventarrón-Collud, Lambayeque – Peru, utilizando metodologias nuclear-atômico-moleculares e análise multivariada exploratória / Cheila Sumenssi de Araujo Desanti. - Londrina, 2025.
370 f.

Orientador: Carlos Roberto Appoloni.
Coorientador: Renato Akio Ikeoka.
Tese (Doutorado em Física) - Universidade Estadual de Londrina, Centro de Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em Física, 2025.
Inclui bibliografia.

1. Arqueometria - Tese. 2. Cerâmicas arqueológicas - Tese. 3. Complexo Arqueológico Ventarrón-Collud - Tese. 4. Técnicas nuclear-atômico-moleculares - Tese. I. Appoloni, Carlos Roberto . II. Ikeoka, Renato Akio . III. Universidade Estadual de Londrina. Centro de Ciências Exatas. Programa de Pós-Graduação em Física. IV. Título.

CDU 53

CHEILA SUMENSSI DE ARAUJO DESANTI

**ESTUDO DE CERÂMICAS DO COMPLEXO
ARQUEOLÓGICO VENTARRÓN-COLLUD, LAMBAYEQUE
– PERU, UTILIZANDO METODOLOGIAS NUCLEAR-
ATÔMICO-MOLECULARES E ANÁLISE MULTIVARIADA
EXPLORATÓRIA**

Tese de Doutorado apresentada ao curso
de Pós-graduação em Física da
Universidade Estadual de Londrina, como
requisito parcial à obtenção do título de
Doutor em Física.

COMISSÃO EXAMINADORA

Prof. Dr. Carlos Roberto Appoloni
Orientador
Universidade Estadual de Londrina

Prof. Dr. Fábio Luiz Melquiades (UEL)

Prof. Dr. Luís Cláudio Pereira Symanski (UFMG)

Profa. Dra. Márcia de Almeida Rizzutto (IF-USP)

Prof. Dr. Rodrigo Oliveira Bastos (UNICENTRO)

Londrina, 2025

Dedico este trabalho à minha mãe, minha fortaleza e inspiração.
À Jose Celeste Sumenssi e Margarida Desanti Sumenssi (*in memoriam*), por tudo.

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao professor Dr. Carlos Roberto Appoloni, pelos ensinamentos valiosos, dedicação e paciência. Agradeço pela confiança em mim, pelas oportunidades que só foram possíveis graças ao seu apoio, e pela realização de sonhos que jamais ousaria sonhar se estivesse sozinha. Ao professor Dr. Renato Akio Ikeoka, pelo companheirismo e pelos ensinamentos.

Ao Museo Tumba Reales de Sipán, no Peru, pela colaboração científica e por confiar a mim peças tão valiosas. À arqueóloga e professora Dra. Márcia Maria Arcuri Suñer e ao Dr. Marcelo Fagundes, pela colaboração científica e pela oportunidade de vivenciar a arqueologia de forma tão imersiva, realizando trabalho de campo no Peru e conhecendo pessoalmente os lugares onde os artesãos, cujos processos tecnológicos tento compreender, viveram.

Ao Dr. Paulo Rogério Catarini da Silva, pelo auxílio com as medidas e análises de XRD. Ao professor Dr. Dimas Augusto Morozin Zaia por disponibilizar o equipamento de FTIR para a realização das medidas deste trabalho e ao professor Dr. Rafael Block Samulewski, pelo apoio no aprendizado do uso do equipamento de FTIR. Ao Me. João Marcos Fávaro Lopes pelo auxílio nas medidas e análises de espectrometria gama. À Dra. Gislaine Amorés Battilani, pela colaboração na identificação dos minerais pelas fotomicrografias.

Aos membros da banca examinadora, professora Dra. Márcia de Almeida Rizzutto, professor Dr. Fábio Luiz Melquiades, professor Dr. Luis Claudio Symanski, professor Dr. Rodrigo Oliveira Bastos e professor Dr. Dimas Augusto Morozin Zaia, agradeço por terem aceitado avaliar o meu trabalho e por contribuírem para o seu enriquecimento. Um agradecimento especial ao Prof. Rodrigo, por ter me acompanhado desde o início dessa jornada, na iniciação científica, até esta última etapa. Agradeço também ao Prof. Luís Symanski pela colaboração durante o mestrado, por me apresentar à arqueologia e por carinhosamente me nomear arqueofísica, além da amizade e colaboração que perdura até hoje.

À CNPq (Conselho Nacional de Pesquisas) pela bolsa de estudos concedida durante o Doutorado.

Como física sempre imaginei como seria viver em diferentes realidades, sentir na pele as consequências de ter feito outras escolhas, transitar entre mundos. Nunca me senti pertencente a nenhum lugar. Sempre me diziam que eu era “diferente demais” para ser da área de exatas, mas ao mesmo tempo, nunca senti que seria completamente das ciências humanas.

Surpreendentemente, não precisei de nenhuma máquina científica mirabolante para viver essa experiência. A arqueometria me proporcionou isso, aqui, nesta vida. Ao longo dos anos, transitando entre eventos de física e arqueologia, ao me sentir completamente perdida, encontrei meu lugar.

Então, gostaria de agradecer a todos os cientistas que me antecederam e ajudaram a construir essa área de pesquisa tão fascinante, que me permite simplesmente ser.

E, é claro, agradeço a mim mesma por ter seguido em frente, mesmo quando quis desistir inúmeras vezes. Não foi fácil. Entre o fim do mestrado e a conclusão do doutorado, enfrentamos uma pandemia, o caos se instaurou, e muitas pedras surgiram no caminho. Mas, aqui estou escrevendo os agradecimentos, e sou imensamente grata a todos que caminharam comigo, neste plano ou em outros.

Agradeço especialmente à minha mãe, Elizete Sumenssi, que sacrificou tanto para que eu chegassem até aqui. Mãe, sem você eu não seria nada, e hoje, a filha da diarista é doutora.

Aos meus gatos, Lilith, Merli e Baphomet, por me lembrarem que meu lar está onde eu estiver com vocês. Ao Ezequiel, por ser meu companheiro nessa jornada tortuosa e cheia de obstáculos. Obrigada por ficar e acreditar em mim.

Aos meus amigos, especialmente aqueles com quem a rotina maluca me afastou, e aqueles que estão longe fisicamente, mas que levo sempre no coração. Em especial ao Guilherme Nogueira, que apesar da distância, sempre esteve perto.

Um agradecimento especial aos amigos que fiz no LFNA: Anna Carolinne, Aline, Letícia, João, José e Mateus. Vocês tornaram os dias difíceis mais suportáveis e as viagens inesquecíveis, cheias de polêmicas e fofocas. Obrigada por todo o apoio com as medidas, troca de amostras, da ajuda nos códigos de Python, e por me aturar reclamando incansáveis vezes da mesma coisa. Obrigada amigos, vocês são amigos.

A todos os amigos arqueólogos que fiz durante os eventos e no trabalho de campo. Um agradecimento especial ao João Bacurau, cuja amizade floresceu andando por horas nas areias do deserto peruano e compartilhando *chifles*

Agradeço de coração a todos que me ajudaram, direta ou indiretamente, mas que não mencionei aqui para não correr o risco de esquecer alguém e magoar.

Por fim, não poderia deixar de agradecer àqueles que duvidaram de mim, que disseram que este não era meu lugar. Suas dúvidas me deram a certeza de que desistir nunca seria uma opção.

*A vida é uma sombra errante;
Um pobre comediante, que se pavoneia
no breve instante que lhe reserva a cena,
para depois não ser mais ouvido.
É um conto de fadas, que nada significa,
narrado por um idiota, cheio de voz e fúria.*

William Shakespeare, *Macbeth*

DESANTI, Cheila Sumenssi de Araujo. **Estudo de cerâmicas do Complexo arqueológico Ventarrón-Collud, Lambayeque – Peru, utilizando metodologias nuclear-atômico-moleculares e análise multivariada exploratória.** 2025. 370 f. Tese (Doutorado em Física) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2025.

RESUMO

As cerâmicas, sendo os artefatos mais comuns em sítios arqueológicos, se destacam como ferramentas essenciais para auxiliar na compreensão das sociedades antigas, devido à sua durabilidade e resistência às condições climáticas. Em razão da sua complexidade, a análise desses artefatos não se limita apenas à diversidade de culturas e funções, mas também abrange a variedade de materiais e tecnologias utilizadas em sua fabricação, o que torna o estudo ainda mais desafiador. Este estudo tem como foco o Complexo Arqueológico Ventarrón-Collud, localizado em Lambayeque, Peru, que engloba os sítios Huaca Zarpán, Huaca Collud, Arenal e Huaca Ventarrón. Situada em uma estreita faixa desértica entre a Cordilheira dos Andes e o Oceano Pacífico, essa região é altamente suscetível ao fenômeno El Niño, sendo uma das áreas com maior estresse ambiental do planeta. Além disso, com uma história de mais de 4.000 anos, marcada por diversos ciclos de ocupação e uma grande diversidade cultural, representa um desafio para os arqueólogos. Para contribuir com os estudos destes sítios, 193 fragmentos cerâmicos foram analisados por EDXRF (Fluorescência de Raios X por Dispersão de Energia), XRD (Difração de Raios X), FTIR (Espectroscopia no Infravermelho), espectrometria gama, com o auxílio da análise multivariada exploratória, e análise de fotomicrografias para estudo petrográfico. Os resultados indicaram semelhança na composição elementar da pasta cerâmica dos artefatos, o que, apesar da variabilidade estilística e de contexto de origem, sugere uma consistência na escolha da matéria-prima e na característica calcária da argila utilizada. Isso aponta que, ao longo dos séculos, as fontes de argila e as adições empregadas na manufatura dos artefatos permaneceram relativamente constantes. Por outro lado, as diferenças mineralógicas observadas por meio das técnicas moleculares e nuclear indicam que, embora as matérias primas sejam similares, as diferenças observadas entre os conjuntos ocorreram possivelmente nas etapas subsequentes à escolha da matéria prima. Provavelmente, durante a cozedura do artefato, pequenas variações na temperatura de queima, atmosfera de cocção e resfriamento, resultaram nas diferenças observadas. Também foi identificada uma diferença significativa nos processos de intemperismo entre os conjuntos Ventarrón-Arenal e Collud-Zarpán, que pode ser atribuído ao ambiente deposicional distinto de cada local. Em relação aos engobes e decorações, observa-se pouca variabilidade nos materiais utilizados na fabricação das tintas vermelhas, sendo predominantemente óxidos de ferro. Quanto à tinta preta, a maioria sugere o uso de óxido de ferro, e em um único fragmento pode-se indicar o uso de óxido de manganês ou ocre castanho. Em contrapartida, a tinta branca foi encontrada em maior quantidade de fragmentos, demonstrando uma maior diversidade de matérias-primas e misturas empregadas em sua produção. As informações específicas obtidas a respeito desses artefatos têm suma importância para auxiliar no desenvolvimento de hipóteses e teorias sobre os complexos sistemas organizacionais na Costa Norte peruana.

Palavras-Chave: Ventarrón-Collud. EDXRF. XRD. FTIR. GRS. Cerâmicas arqueológicas. Arqueometria. Análise Multivariada Exploratória.

DESAINTI, Cheila Sumenssi de Araujo. **Study of ceramics from the Ventarrón-Collud archaeological complex, Lambayeque – Peru, using nuclear-atomic-molecular methodologies and exploratory multivariate analysis.** 2025. 370 p. Thesis (Doctorate in Physics) – State University of Londrina, Londrina, 2025.

ABSTRACT

Ceramics, the commonest artifacts found in archaeological sites, stand out as essential tools for understanding ancient societies due to their durability and resistance to climatic conditions. On account of their complexity, the analysis of these artifacts is not limited to the diversity of cultures and their applicability, but also encompasses the variety of materials and technologies used in their manufacture, making the study even more challenging. The focus site of this study is the Ventarrón-Collud Archaeological Complex, located in Lambayeque, Peru, which includes the sites Huaca Zarpán, Huaca Collud, Arenal, and Huaca Ventarrón. The region, located in a narrow desertic strip between the Andes Mountain and the Pacific Ocean, is highly susceptible to the El Niño phenomenon, making it one of the areas with greatest environmental stress on the planet. Additionally, with a history of more than 4,000 years, marked by several cycles of occupation and great cultural diversity, it represents a challenge for archaeologists. Contributing to the study of these sites, 193 ceramic fragments were analyzed using EDXRF (Energy Dispersive X-ray Fluorescence), XRD (X-ray Diffraction), FTIR (Infrared Spectroscopy), gamma spectrometry, exploratory multivariate analysis, and photomicrograph analysis for petrographic study. The results indicated a similarity in the elemental composition of the ceramic paste of the artifacts, which, despite the stylistic and contextual origin variability, suggests consistency in the choice of raw material and in the calcareous characteristics of the clay used. This indicates that over the centuries, the sources of clay and the additions used in the manufacture of the artifacts remained relatively constant. Furthermore, the mineralogical differences observed through molecular and nuclear techniques indicate that, although the raw materials are similar, the differences observed between the sets occurred in the subsequent stages after the choice of the raw material. During the firing of the artifact, small variations in the firing temperature, firing atmosphere and cooling resulted in the observed differences. A significant difference in weathering processes between the Ventarrón-Arenal and Collud-Zarpán sets was also identified, which can be attributed to the distinct depositional environment of each site. Regarding the engobes and decorations, there was little variability in materials used to manufacture the red paints, with iron oxides being predominant. As for black paint, most suggest the use of iron oxide, with one fragment possibly indicating the use of manganese oxide or brown ochre. In contrast, white paint was found in a greater quantity of fragments, showing an extensive diversity of raw materials and mixtures used in its production. Thus, the specific information obtained about these artifacts is of utmost importance for assisting the development of hypotheses and theories about the complex organizational systems on the Peruvian North Coast.

Keywords: Ventarrón-Collud. EDXRF. XRD. FTIR. GRS. Archaeological ceramics. Archaeometry. Exploratory Multivariate Analysis.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Espectro da radiação eletromagnética.....	30
Figura 2 – Radiação gama emitida após a emissão de β ou α	34
Figura 3 – Espectro eletromagnético com destaque para a região do visível ao Infravermelho.	35
Figura 4 – Importância relativa dos diversos processos de interação dos fótons com a matéria em função da energia do fóton e do número atômico do material.....	37
Figura 5 – Representação esquemática do processo de interação fotoelétrica da radiação com a matéria usando um modelo atômico clássico.	38
Figura 6 – Representação esquemática do espalhamento Rayleigh usando o modelo atômico clássico.	40
Figura 7 - Representação esquemática do espalhamento Compton usando modelo atômico clássico.	42
Figura 8 - Etapas básicas da análise por EDXRF.	44
Figura 9 – Representação esquemática da fluorescência de raios X por dispersão em energia usando modelo atômico clássico.....	44
Figura 10 – Diagrama de níveis de energia e transições de raios X possíveis. O número máximo de elétrons de cada camada, os números quânticos, l, e j para cada camada e subcamada também são mostrados.....	47
Figura 11 – Representação esquemática do efeito Auger, onde a diferença de energia entre os orbitais é transferida de forma não radiativa para um elétron de uma camada mais externa.....	48
Figura 12 – Rendimento da fluorescência das camadas K e L em função do número atômico Z.....	48
Figura 13 – Representação da lei de Bragg, onde o θ se refere ao ângulo de espalhamento e d se refere a distância interplanar.....	49
Figura 14 – Geometria parafocal Bragg–Brentano para a configuração θ - 2θ	51
Figura 15 – Representação dos eixos cristalográficos.	52
Figura 16 – As 14 redes de Bravais.	54

Figura 17 – Energia potencial de uma molécula diatômica em função do deslocamento atômico durante uma vibração para um oscilador harmônico (linha tracejada) e um oscilador anarmônico (linha contínua).....	57
Figura 18 – Níveis de transição de energia para transições vibracionais e rotacionais. As transições vibracionais produzem as principais bandas de absorção no IR.	58
Figura 19 – Modos normais de vibração para um grupo de metileno.....	59
Figura 20 – Os processos ópticos que ocorrem quando um feixe infravermelho em um cristal de alto índice de refração nc encontra uma amostra de índice de refração mais baixo ns . A reflexão interna total ocorre quando $ns < nc$. e $\theta i > \theta c$	60
Figura 21 – Exemplo do uso do cristal ATR com pressão aplicada nas amostras sólidas.	61
Figura 22 – Lei exponencial da atividade com uma representação de meia-vida de 10 dias.....	65
Figura 23 – Reconstrução aproximada $Xapr$, da matriz X , utilizando a matriz de scores T e de loadings P , sendo E a matriz de erro residual.....	76
Figura 24 – Exemplo de um dendrograma formado por grupos distintos e compactos.	77
Figura 25 – Dendrograma com ramos muito longos e que não formam grupos distintos.	78
Figura 26 – Mapa de localização da área de estudo.....	92
Figura 27 – Localização do Complexo Arqueológico Ventarrón-Collud e Zarpán.	93
Figura 28 – Localização das Huacas Collud, Zarpán e Ventarrón e Arenal.	94
Figura 29 – Amostras 06, 05 e 10 da Huaca Ventarrón; Amostras 321, 540 e 109 de Arenal; Amostras 222C, 263A e 226 da Huaca Collud e amostras 94, 106A e 99 da Huaca Zarpán.....	95
Figura 30 – Fragmento 06 da Huaca Ventarrón; Fragmento 321 de Arenal; Fragmento 263A da Huaca Collud e fragmento 94 da Huaca Zarpán.....	96
Figura 31 – O protocolo de análise seguido nessa pesquisa é composto de duas partes: Fase 1 – análise não destrutiva; Fase 2 – análise invasiva.....	98
Figura 32 – Equipamento Shimadzu EDX-720 no LARX da UEL.....	99
Figura 33 – Equipamento Shimadzu EDX-720 com fragmento cerâmico dentro, ilustrando como é realizado a medida. Os pontos coloridos representam a área da pasta onde a medida foi realizada.....	100

Figura 34 – Filtro YRD aplicado ao fragmento 222F de Collud e pontos de medidas escolhidos para cada cor.	102
Figura 35 – Visão lateral de um dos fragmentos cerâmicos com pequenos furos feitos para a retirada da pasta cerâmica em forma de pó e eppendorf contendo o pó de cerâmica.....	104
Figura 36 – Difratômetro PANalytical X’Pert PRO MD – LARX, UEL.....	104
Figura 37 – Porta amostra com pó cerâmico no suporte de amostra no difratômetro.	105
Figura 38 – Equipamento FT-IR Vertex 70 da Bruker.	106
Figura 39 – Eppendorf contendo pó de cerâmicas, e a amostra sendo medida no equipamento de FTIR.....	107
Figura 40 – Teste de reproduzibilidade para a amostra 28A com a mesma subamostra.	108
Figura 41 – Teste de reproduzibilidade para a amostra 28A com cinco subamostras diferentes.....	108
Figura 42 – Detector HPGe e a blindagem utilizada.	109
Figura 43 – Eppendorf contendo pó de cerâmicas, e a amostra posicionada dentro do equipamento de GRS sobre o detector de HPGe.	110
Figura 44 – Microscópio digital sem fio.	111
Figura 45 – O protocolo de análise seguido e o número de fragmentos analisados em cada técnica na análise da pasta cerâmica.....	112
Figura 46 – Espectro médio representativo de cada sítio arqueológico, feito com as medidas de todos os fragmentos da mesma região para a faixa de Ti-U.	113
Figura 47 – Scores e Loadings com o espectro inteiro das pastas dos fragmentos cerâmicos dos quatro sítios arqueológicos: Arenal e as Huacas Zarpán, Collud e Ventarrón.....	114
Figura 48 – Scores e Loadings com a região do Ca K α e K β das pastas dos fragmentos cerâmicos dos quatro sítios arqueológicos: Arenal e as Huacas Zarpán, Collud e Ventarrón.....	115
Figura 49 – Scores e Loadings com a região dos elementos: Cu, Zn, Rb, Sr, Y e Zr, das pastas dos fragmentos cerâmicos de Arenal e das Huacas Zarpán, Collud e Ventarrón.....	115
Figura 50 – Scores e Loadings com a região de espalhamento das pastas dos fragmentos cerâmicos de Arenal e das Huacas Zarpán, Collud e Ventarrón.....	116

Figura 51 – Dendrograma referente as análises de espectro inteiro para os quatro sítios arqueológicos.....	117
Figura 52 – Espectro médio representativo de cada sítio arqueológico, feito com as medidas de todos os fragmentos da mesma região para a faixa de Na-Sc.	117
Figura 53 – Scores e Loadings com o espectro inteiro da faixa de elementos leves, para os fragmentos dos quatros sítios.	118
Figura 54 – Scores e Loadings para a faixa de energia de 0 a 5 keV do espectro para os fragmentos dos quatro sítios.	119
Figura 55 – Scores e Loadings realizados com as intensidades dos elementos Cl, Ca, K, Si, Ti e Al.....	120
Figura 56 – Scores e Loadings com Ca, K, Si, Ti e Al.....	120
Figura 57 – Distribuição de Cl nos fragmentos cerâmicos em relação aos sítios de origem.	122
Figura 58 – PCA com o espectro inteiro (Ti-U) obtidos por EDXRF e as amostras selecionadas para as técnicas de FTIR, XRD e Espectrometria Gama.	124
Figura 59 – Difratogramas para as amostras 28G da Huaca Zarpán, 262 da Huaca Collud, 66 da Huaca Ventarrón e 110 de Arenal, onde Q – Quartzo; A – Silicato de cálcio alumínio; H – Óxido de Ferro; M – Muscovita e Or – Ortoclásio.	125
Figura 60 – Variação dos minerais encontrados em relação ao sítio de proveniência do artefato cerâmico.....	128
Figura 61 – Variabilidade dos minerais com relação a amostra onde foram medidos.	129
Figura 62 – Scores e Loadings realizado com o difratograma.	131
Figura 63 – Espectros de FTIR da pasta cerâmica de todos os fragmentos analisados.	132
Figura 64 – Espectro no infravermelho para as pastas das amostras 82B e 28G de Zarpán; 262A e 216 de Collud; 528 e 319E de Arenal; 68B e 40 de Huaca Ventarrón, onde Q – Quartzo; An – Anortita; F – Hematita; O – Ortoclásio; Mc – Muscovita; I – Illita e C – Calcita.	133
Figura 65 – Espectro de FTIR e segunda derivada do espectro da amostra 248C da Huaca Collud. As bandas identificadas são: Q – quartzo; H – hematita; I – illita; O – ortoclásio; Ge – gehlenita; Mc – muscovita; An – anortita; Ab – albita; Di – diópsidio; Wo – wollastonita; C – calcita; MS – metaesmectita e MK – metacaulinita.....	134

Figura 66 – Deconvolução do espectro na região do Si-O-Si, onde C – calcita; M – muscovita; I – ilita; MS – metaesmectita; MK – metacaulinita; Q – quartzo.	136
Figura 67 – Região do espectro referente a calcita primária (amostra 71B) e calcita recarbonatada (amostra 534A) e a deconvolução das bandas de cada amostra. ..	138
Figura 68 – Scores e Loadings da PCA realizados com os espectros na faixa de 2000 cm ⁻¹ a 400 cm ⁻¹ , onde O – ortoclásio; Q – quartzo; MK – metacaulinita; I – ilita; M – muscovita; C – calcita; e AlO e SiO são bandas com contribuição de diferentes minerais.....	141
Figura 69 – Scores e Loadings da PCA realizados com a segunda derivada dos espectros na faixa de 820 cm ⁻¹ a 680 cm ⁻¹ , onde Q – quartzo; C – calcita e An – anortita.	142
Figura 70 – Espectros representativos de espectrometria gama.	143
Figura 71 – Scores e Loadings da PCA realizados com o espectro inteiro.	144
Figura 72 – Scores e Loadings da PCA realizados com a região do K-40.....	144
Figura 73 – Scores da PC1 e PC2 para a região do K-40.....	145
Figura 74 – Concentrações para os radioisótopos K-40, Ti-208 e Bi-214 referente a pasta dos fragmentos cerâmicos com seu respectivo sítio de origem e a linha referente ao limite de detecção para o radioisótopo em cada amostra.	147
Figura 75 - Gráfico da razão de tório e potássio para identificação de minerais presentes na pasta cerâmica dos artefatos.....	148
Figura 76 – Gráfico da razão entre eTh e eU, indicando o ambiente oxidante, redutor ou intermediário.....	150
Figura 77 – Gráfico de dispersão das razões Th/U versus Th/K.	151
Figura 78 – Fotomicrografias com os minerais identificados, onde (a) amostra 39 e (b) amostra 71E da Huaca Ventarrón; (c) amostra 242 e (d) amostra 252E da Huaca Collud; (e) amostra 106F, (f) amostra 106C da Huaca Zarpán; (g) amostra 515, (h) amostra 528A, de Arenal.....	152
Figura 79 – Fotomicrografias com os minerais e processos de transformações identificados, onde (a), (b), e (c) da amostra 65G; (d) e (e) da amostra 28A, todas da Huaca Zarpán; (f) amostra 534B, de Arenal.....	153
Figura 80 – Ilustração genérica da estabilidade e da evolução do estado estrutural de feldspatos potássicos cristalizados em altas temperaturas em função da temperatura e do gradiente de resfriamento.....	157

Figura 81 – Fotomicrografias da sessão transversal da pasta cerâmica dos fragmentos onde (a) 46A da Huaca Ventarrón; (b) 539A de Arenal; (c) 28E da Huaca Zarpán; 159	
Figura 82 – Fotomicrografias da sessão transversal da pasta do fragmento cerâmico onde a) Fotomicrografia da amostra 256A da Huaca Collud; b) Fotomicrografia da amostra 17B da Huaca Ventarrón; c) Fotomicrografia da amostra 319C de Arenal; e d) Fotomicrografia da amostra 319A de Arenal.....	161
Figura 83 – Diferentes tipos de decorações dos artefatos estudados, onde (a) amostra 107 e (b) amostra 528A, ambas de Arenal; (c) amostra 60B e (d) amostra 17B, ambas da Huaca Ventarrón; (e) amostra 77E e (f) amostra 97A, ambas da Huaca Zarpán e (g) amostra 219A, (h) amostra 94 e (i) amostra 106A, todas da Huaca Collud.	163
Figura 84 – Cerâmicas negras com diferentes tratamentos de superfície e decoração, onde (a) amostra 319A e (b) amostra 504B, ambas de Arenal; (c) amostra 10 e (d) amostra 26, ambas da Huaca Ventarrón; (e) amostra 106E e (f) amostra 82B, ambas da Huaca Zarpán e (g) amostra 256B, (h) amostra 248C, ambas da Huaca Collud.	
.....	164
Figura 85 – Fotos dos fragmentos, original e com filtro, respectivamente. (a) Fragmento 263A com o filtro YRD; (b) Fragmento 222C com filtro YWE; (c) Fragmento 219A com o filtro YRD e (d) Fragmento 263BD, com o filtro YRD; (e) Fragmento 77F com o filtro YRD; (f) Fragmento 222F com o filtro YRD; (g) Fragmento 222B com o filtro YDT; (h) Fragmento 222E com o filtro YDT; (i) Fragmento 240A com o filtro YDT e (j) Fragmento 222D com o filtro YDT.....	165
Figura 86 – Fotos dos fragmentos, original e com filtro, respectivamente. (a) Fragmento 06 com o filtro YYE (a.1) e YDT (a.2); (b) Fragmento 319P com o filtro YBK; (c) Fragmento 219B com o filtro YYE e (d) Fragmento 82C, todos com o filtro YRE (e) Fragmento 05A com filtro YDT e (f) Fragmento 60B, com o filtro YKB; (h) Fragmento 215B com filtro YDT; (i) Fragmento 34 com o filtro YDT.	166
Figura 87 – Amostra 94 de Zarpán original e com o filtro YDT.....	167
Figura 88 – Espectro representativo da amostra 99 da Huaca Zarpán, da faixa de Ti-U para a pasta cerâmica e face externa do fragmento.....	168
Figura 89 – Espectro representativo da amostra 97C da Huaca Zarpán, da faixa de Ti-U para a pasta cerâmica e face externa do fragmento.....	169
Figura 90 – Gráfico de barras com a intensidade dos elementos para a pasta cerâmica e para a face externa do fragmento 97C da Huaca Zarpán.	169

Figura 91 – Espectro representativo da amostra 60A da Huaca Zarpán, da faixa de Ti-U para a pasta cerâmica e face externa do fragmento.....	170
Figura 92 – Gráfico de barras com a intensidade dos elementos para a pasta cerâmica e para a face externa do fragmento 60A da Huaca Zarpán.	170
Figura 93 – Espectro representativo da amostra 548C de Arenal, da faixa de Ti-U para a pasta cerâmica e engobe.	171
Figura 94 – Gráfico de barras com a intensidade dos elementos para a pasta cerâmica e para a face externa do fragmento 548C de Arenal.....	171
Figura 95 – Espectro representativo da amostra 262B da Huaca Collud, da faixa de Ti-U para a pasta cerâmica e engobes.	172
Figura 96 – Gráfico de barras com a intensidade dos elementos para a pasta cerâmica e para a face externa do fragmento 262B da Huaca Collud.....	173
Figura 97 – Gráfico de barras com a intensidade dos elementos para a pasta cerâmica e tintas do fragmento 82C da Huaca Zarpán.....	173
Figura 98 – Gráfico de barras com a intensidade normalizada dos elementos para a pasta cerâmica e tintas do fragmento 319P de Arenal.....	174
Figura 99 – Espectros referente a amostra 60C da Huaca Ventarrón.....	174
Figura 100 – Gráfico de barras com a intensidade dos elementos para a pasta cerâmica e tintas do fragmento 82C da Huaca Zarpán.	175
Figura 101 – Espectro representativo da amostra 77C da Huaca Zarpán, da faixa de Ti-U para a pasta cerâmica, tinta preta e face interna. Os pontos na fotografia representam os pontos medidos por EDXRF.....	175

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Sistemas cristalinos e parâmetros de rede das células unitárias.....	53
Tabela 2 – Sistema cristalino e distância interplanar correspondente.....	55
Tabela 3 – Séries radioativas.....	66
Tabela 4 – Série do tório.....	67
Tabela 5 – Série do urânio.....	68
Tabela 6 – Série do actínio.....	69
Tabela 7 – Conversão de atividade e concentração de radionuclídeos.....	71
Tabela 8 – Divisão dos lotes e total de fragmentos de cada um dos sítios arqueológicos.....	97
Tabela 9 – Percentagem dos minerais (e respectivos desvios entre parênteses) Quartzo, Anortita, Ortoclásio, Hematita, Calcita, Ilita e Muscovita nas amostras de Huaca Zarpán, Huaca Collud, Huaca Ventarrón e Arenal.....	126
Tabela 10 – Distribuição das amostras nos grupos mineralógicos identificados, onde	
	130
Tabela 11 – Frequências características dos minerais possivelmente presentes nos fragmentos cerâmicos.....	135
Tabela 12 – Frequências características associadas à calcita em cada uma das amostras analisadas. As amostras em branco contêm calcita primária, enquanto as amostras coloridas, de acordo com os respectivos sítios, indicam a presença de calcita reformada.....	139
Tabela 13 – Mineral utilizado e elementos característicos associados às cores das tintas utilizadas nas decorações dos artefatos.....	176

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ENSOs	El Niño Southern Oscilation
EDXRF	Fluorescência de Raios X por Dispersão de Energia
XRD	Difração de Raios X
FTIR	Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier
GRS	Espectrometria de raios Gama
DStretch	Decorrelation Stretch
PCA	Análise de Componentes Principais
HCA	Análise de Agrupamentos Hierárquicos
NIR	Infravermelho próximo (<i>Near Infrared</i>)
MIR	Infravermelho médio (<i>Middle Infrared</i>)
FIR	Infravermelho distante (<i>Far Infrared</i>)
IR	Infravermelho
LLD	Limite Mínimo de Detecção
MDA	Atividade Mínima Detectável
PC	Componente Principal
IAEA	Agência Internacional de Energia Atómica
p-XRF	Fluorescência de raios X portátil
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
microCT	Microscopia tomográfica de raios X
FAAS	Espectroscopia de absorção atômica por chama
NIR	Espectroscopia de reflexão no infravermelho próximo

EDS	Espectroscopia de Dispersão de Energia
TG-DTA	Análise Térmica Diferencial Termogravimétrica
FE-SEM-EDS	Microscopia eletrônica de varredura de emissão de campo acoplada à espectrometria de raios X por dispersão de energia
TGA-DTG	Análise termogravimétrica-termogravimetria derivada
MEV-EDS	Microscopia eletrônica de varredura acoplada com espectrômetro por dispersão de energia
TG/DTG/DTA	Termogravimetria simultânea com Análise Térmica Diferencial
ICP-OES	Espectrometria de emissão atômica por plasma acoplado indutivamente
ICP-MS	Espectrômetro de massa com plasma indutivamente acoplado

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	25
2. OBJETIVOS.....	29
2.1 OBJETIVO GERAL.....	29
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	29
3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	30
3.1 RADIAÇÃO ELETROMAGNÉTICA	30
3.1.1 Raios X	30
3.1.2 Raios Gama.....	31
3.1.3 Infravermelho.....	35
3.2 INTERAÇÃO DA RADIAÇÃO COM A MATÉRIA	36
3.2.1 Efeito Fotoelétrico.....	37
3.2.2 Espalhamento Rayleigh.....	39
3.2.3 Espalhamento Compton	41
3.3 FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X POR DISPERSÃO EM ENERGIA.....	43
3.4 DIFRAÇÃO DE RAIOS X.....	49
3.4.1 Geometria dos Cristais	51
3.5 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER	55
3.5.1 Espectros Infravermelhos e ATR	59
3.6 ESPECTROMETRIA GAMA	62
3.6.1 Decaimento Radioativo.....	63
3.6.2 Séries Naturais do Decaimento Radioativo	65
3.6.3 Cálculo da Atividade e Concentração dos Radioisótopos	70
3.7 ANÁLISE ESTATÍSTICA MULTIVARIADA EXPLORATÓRIA.....	72
3.7.1 Organização e Pré-processamento de Dados	72
3.7.2 Análise de Componentes Principais (PCA)	74
3.7.3 Análise de Agrupamentos por Métodos Hierárquicos (HCA)	76
4. REVISÃO DA LITERATURA	79
5. CONTEXTO ARQUEOLÓGICO.....	90

6. MATERIAIS E MÉTODOS	92
6.1 DESCRIÇÃO DO COMPLEXO ARQUEOLÓGICO VENTARRÓN – COLLUD E DOS FRAGMENTOS CERÂMICOS	92
6.2 AQUISIÇÃO E ANÁLISE DE DADOS POR EDXRF	99
6.2.1 Pasta Cerâmica	99
6.2.2 Engobe e Tintas.....	101
6.3 AQUISIÇÃO E ANÁLISE DE DADOS POR XRD.....	103
6.4 AQUISIÇÃO E ANÁLISE DE DADOS POR ATR–FTIR	106
6.5 AQUISIÇÃO E ANÁLISES DE DADOS DE ESPECTROMETRIA GAMA	109
6.6 AQUISIÇÃO E ANÁLISE DAS FOTOMICROGRAFIAS OBTIDAS COM MICROSCÓPIO DIGITAL.....	111
7. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	113
7.1 PASTA CERÂMICA.....	113
7.1.1 Composição Química Elementar	113
7.1.1.1 De onde vem o Cl?	121
7.1.2 Composição Mineralógica e Radioisotópica	124
7.1.3 Temperatura e Atmosfera de Queima	154
7.2 ENGOBE, TINTAS E DECORAÇÕES	163
8. CONCLUSÕES	178
9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	183
ANEXO A – DADOS ESTRATIGRÁFICOS.....	203
ANEXO B – TABELA DE AMOSTRAS MEDIDAS EM CADA TÉCNICA	207
APÊNDICE A – FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X POR DISPERSÃO EM ENERGIA – PASTA CERÂMICA.....	210
APÊNDICE A.1 – GRÁFICOS DE ELEMENTOS VS ELEMENTO	210
APÊNDICE A.2 – ANÁLISE DE PCA COM INTENSIDADE DOS ELEMENTOS	213
APÊNDICE B – DIFRAÇÃO DE RAIOS X	216
DIFRATOGRAMAS DA HUACA COLLUD	216
DIFRATOGRAMAS DA HUACA ZARPÁN	220
DIFRATOGRAMAS DE ARENAL	223
DIFRATOGRAMAS DE HUACA VENTARRÓN.....	232

APÊNDICE C - ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER	238
APÊNDICE C.1 – ESPECTROS DE FTIR DA PASTA CERÂMICA	238
C.1.1 – Espectros da pasta cerâmica dos fragmentos da Huaca Collud	238
C.1.2 – Espectros da pasta cerâmica dos fragmentos da Huaca Zarpán... <td>241</td>	241
C.1.3 – Espectros da pasta cerâmica dos fragmentos da Huaca Ventarrón	244
C.1.4 – Espectros da pasta cerâmica dos fragmentos de Arenal	247
APÊNDICE C.2 – TABELA COM AS FREQUÊNCIAS CARACTERÍSTICAS DAS ARGILAS QUEIMADAS	251
APÊNDICE C.3 – PCA COM OS ESPECTROS DE FTIR E SUAS DERIVADAS	252
APÊNDICE D – ESPECTROMETRIA GAMA.....	254
D.1 – Espectros RgK, RgTh, Rg	254
D.2.1 – Espectros da pasta cerâmica dos fragmentos de Huaca Zarpán... <td>254</td>	254
D.2.2 – Espectros da pasta cerâmica dos fragmentos de Huaca Collud <td>257</td>	257
D.2.3 – Espectros da pasta cerâmica dos fragmentos de Arenal	260
D.2.4 – Espectros da pasta cerâmica dos fragmentos de Huaca Ventarrón	263
D.3 – Análises dos espectros da pasta cerâmica dos fragmentos dos quatro sítios.....	266
APÊNDICE E – FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X POR DISPERSÃO EM ENERGIA – ENGOBE E TINTAS.....	268
APÊNDICE E.1 – GRÁFICOS DE BARRAS DOS ELEMENTOS	268
APÊNDICE E.2 – GRÁFICOS DE ELEMENTOS VS ELEMENTO	271
APÊNDICE E.3 – ESPECTROS DE EDXRF.....	274

1. INTRODUÇÃO

Os estudos de amostras arqueológicas através da arqueometria teve um aumento significativo nas últimas décadas, o que permitiu compreender relações sociais e culturais entre comunidades e auxiliar na reconstrução do passado. Dessa forma, a aplicação de técnicas e métodos científicos ao estudo do patrimônio histórico e cultural levou a um notável avanço no conhecimento das civilizações humanas (CASTAING; MENU, 2006; MENU, 2006; NUNES, 2010).

As cerâmicas são os materiais mais encontrados na maioria dos sítios arqueológicos e têm se constituído uma das principais ferramentas de estudo por serem duráveis e consequentemente resistentes às variações climáticas. Partindo dessa premissa, esses artefatos cerâmicos são componentes integrais do passado e ajudam a moldar nosso entendimento do comportamento humano daquela cultura, sendo além de produtos, vetores das relações sociais (SANTOS; MUNITA, 2013). Além disso, devido à sua complexidade, a cerâmica não se limita à diversidade de culturas e funções que abrange, mas também à variedade de materiais e tecnologias utilizadas em sua fabricação, o que torna sua análise, ao mesmo tempo, desafiadora e essencial (HUNT, 2016).

Por sua abundância e durabilidade, a cerâmica possui diversas características macroscópicas de interesse arqueológico, tais como decoração da superfície e forma, que são utilizadas como indicadores culturais e cronológicos. Além disso, as propriedades microscópicas tais como textura, composição química e mineralogia podem ser usadas para estudo da tecnologia de fabricação e proveniência dos materiais envolvidos no processo. O principal objetivo da pesquisa científica em cerâmicas arqueológicas é investigar o ciclo de vida dos artefatos, desde sua produção e distribuição até seu uso, reutilização e descarte. A reconstrução das técnicas de produção envolve a análise das matérias-primas, ferramentas, fontes de energia e técnicas empregadas na obtenção e preparação da argila, na formação do artefato, bem como no tratamento de superfície, decoração e queima. Essas informações podem ser inferidas a partir da análise da macroestrutura, microestrutura, composição química e das fases minerais presentes na cerâmica e são os aspectos mais comumente estudados na arqueometria (SANTOS; MUNITA, 2013; CARVALHO, 2019).

Diversas técnicas são empregadas nos estudos desses artefatos, e devido ao caráter único desses objetos, os quais possuem um grande valor histórico-cultural e artístico, deve-se optar, sempre que possível, pela utilização de técnicas não destrutivas. No entanto, ao considerar a complexidade desses materiais, o emprego de uma única técnica nem sempre é suficiente para responder às questões de interesse. Nesse contexto, torna-se necessário recorrer a técnicas complementares que podem ser parcialmente destrutivas ou invasivas (CARVALHO, 2019; IKEOKA, 2014).

As cerâmicas desse trabalho foram escavadas e selecionadas pelos arqueólogos¹ como representativas do Complexo Arqueológico Ventarrón-Collud. Esse complexo compreende quatro sítios: Huaca Zarpán, Huaca Collud, Arenal e Huaca Ventarrón e fica localizado na região de Lambayeque, no Peru. Devido à localização geográfica, em uma estreita faixa desértica entre a cordilheira dos Andes e o Oceano Pacífico, essa área é considerada uma das regiões com maior estresse ambiental do planeta por ser altamente suscetível aos ENSOs (El Niño Southern Oscillation) (ALVA MENESSES, 2012; FAGUNDES *et al.*, 2020).

Devido à longa história de ocupação do Complexo Arqueológico, que se estende por mais de 4.000 anos, essas estruturas passaram por diversos ciclos de abandono e reocupação, principalmente para fins rituais e funerários, até o século XV. Esse cenário desafia a arqueologia devido à amplitude de escala dos registros e a diversidade de culturas que ocuparam a região (FAGUNDES; ARCURI, 2023). Assim, a possibilidade de obtenção de informações específicas desses artefatos tem suma importância para a compreensão de complexo sistemas organizacionais na Costa Norte peruana.

Neste estudo, foram aplicadas técnicas elementares, moleculares e nuclear para a caracterização de 193 artefatos cerâmicos. As metodologias utilizadas foram Fluorescência de Raios X por Dispersão em Energia (EDXRF) para análise da pasta, engobe e decorações; Difração de Raios X (XRD), Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), espectrometria gama e análise

¹ Profa. Dra. Márcia M. Arcuri Suñer, Prof. Dr. Marcelo Fagundes, Me. Edgar Bracamonte Levano, coordenadores do projeto e Dra. Silvia Cunha Lima, Profa. Dra. Fabíola A. Silva que participaram da seleção dos fragmentos cerâmicos.

petrográfica de uma forma não invasiva, por meio de fotomicrografias, para a análise da pasta cerâmica.

O EDXRF é uma técnica não destrutiva que possibilita a análise multielementar qualitativa e quantitativa sendo muito utilizada em arqueometria para investigar a composição elementar de pigmentos, engobe e pasta cerâmica. Com o auxílio de métodos de análise multivariada exploratória não-supervisionada, como PCA (Análise de Componentes Principais) e HCA (Análise de Agrupamentos Hierárquicos), é possível examinar as similaridades e/ou diferenças entre os artefatos estudados, contribuindo para a investigação de sua proveniência e matéria-prima.

Para a pasta cerâmica, além das características da matéria-prima, a mineralogia, estimativa de temperatura e atmosfera de queima foram analisadas utilizando XRD e FTIR. A espectrometria gama, embora não seja uma técnica amplamente aplicada em arqueometria, foi utilizada neste estudo como um método complementar para investigar semelhanças e/ou diferenças na pasta cerâmica, com base nos radionuclídeos identificados e possíveis indicações mineralógicas. Para complementar, a identificação visual dos minerais foi realizada através fotomicrografias tiradas utilizando o microscópio digital. O intuito dessa técnica foi realizar análise petrográfica utilizando um método não invasivo.

A arqueometria é uma área interdisciplinar de pesquisa e envolve diversos pesquisadores de diferentes áreas de estudo. Neste projeto, foi estabelecida uma rede internacional de colaborações com importantes instituições de pesquisa. A rede envolve o Museo Tumba Reales de Sipán e colaborações com pesquisadores da Universidad Nacional de Lambayeque, no Peru, além de várias universidades e centros de pesquisa no Brasil: a Universidade Estadual de Londrina, através do Laboratório de Física Nuclear Aplicada; a Universidade Federal de Ouro Preto, com o Laboratório de Estudos em Arqueologia, Patrimônio e Museologia Comunitária; o Museu de Arqueologia e Etnologia da Universidade de São Paulo, com o Laboratório de Estudos Interdisciplinares sobre Tecnologia e Território; a Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri, com o Laboratório de Arqueologia e Estudo da Paisagem; e a Universidade de São Paulo – IFUSP, com o Laboratório de Arqueometria e Ciências Aplicadas ao Patrimônio Cultural.

Vale destacar que o Laboratório de Física Nuclear Aplicada (LFNA) da UEL introduziu, pioneiramente em 1994, a Arqueometria e temas correlatos entre suas linhas prioritárias de pesquisa, sendo os primeiros trabalhos realizados com

fragmentos de cerâmicas arqueológicas da coleção do Museu Histórico da UEL pelos métodos de fluorescência de raios X por dispersão em energia, retro espalhamento Rutherford e transmissão de raios gama (APPOLONI, 1994, 1997, 2007).

2. OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Caracterizar a composição química elementar e mineralógica dos fragmentos cerâmicos dos sítios arqueológicos de Arenal, Huacas Ventarrón, Collud e Zarpán, para identificar diferenças ou similaridades entre a matéria-prima e métodos de produção.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Foram utilizadas diferentes técnicas para caracterizar os 193 fragmentos cerâmicos coletados no complexo arqueológico de Ventarrón-Collud, no vale de Lambayeque, Peru, com os objetivos de:

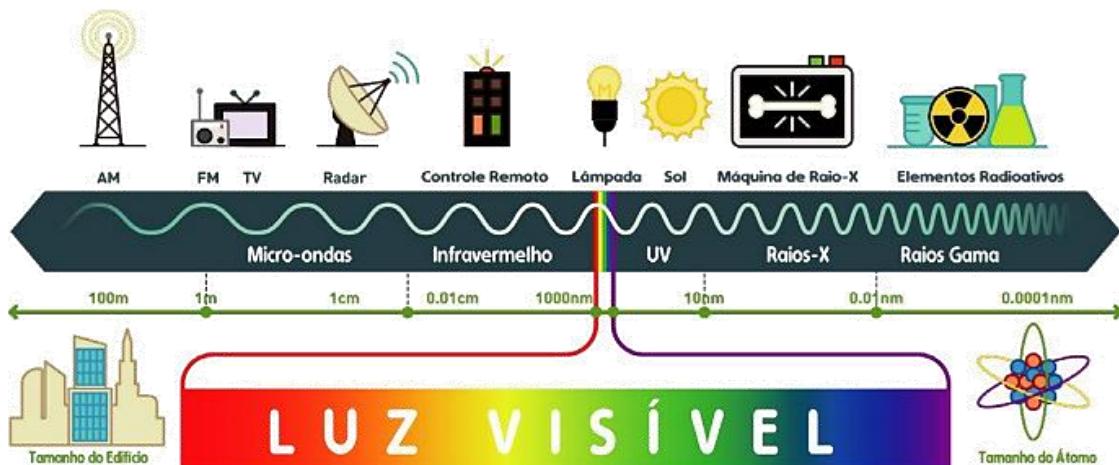
- Realizar uma análise qualquantitativa dos elementos químicos presentes na pasta e no engobe dos fragmentos cerâmicos por EDXRF.
- Utilizar a análise multivariada (PCA e HCA) para avaliar a similaridade na composição química da pasta dos fragmentos, possibilitando o agrupamento dos fragmentos que foram manufaturados com a mesma fonte de argila.
- Caracterizar a composição mineralógica dos fragmentos cerâmicos arqueológicos estudados por Difração de Raios X, Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier e Espectrometria Gama.
- Determinar as características da técnica de manufatura, como temperatura e atmosfera de queima, a partir da análise mineralógica.
- Realizar a petrografia utilizando um método não invasivo.
- Utilizar o aplicativo DStretch para auxiliar nas medidas das tintas decorativas nos engobe dos fragmentos cerâmicos.
- Realizar a análise das tintas utilizadas nas decorações dos artefatos.

3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 RADIAÇÃO ELETROMAGNÉTICA

A radiação eletromagnética não necessita de nenhum meio para se propagar, ou seja, se propaga no vácuo, e é criada por partículas carregadas aceleradas cujo movimento de vibração origina campos magnéticos e elétricos oscilantes. As ondas eletromagnéticas são classificadas e organizadas de acordo com seus diversos comprimentos de onda/frequências. A Figura 1 mostra o espectro da radiação eletromagnética, indo de baixa à alta frequência.

Figura 1 – Espectro da radiação eletromagnética.



Fonte: Colibri Info, 2020 com modificações.

As radiações de interesse para este trabalho são os raios gama, raios X e infravermelho, que serão descritos a seguir.

3.1.1 Raios X

Em 1895, o alemão Wilhelm Conrad Röntgen descobriu um novo tipo de radiação que era capaz de atravessar corpos sólidos (madeira, papel, partes do corpo humano), com maior ou menor intensidade, dependendo da natureza do material. Essa radiação era produzida pela passagem de uma corrente elétrica por um

tubo de vidro sob vácuo, e era capaz de produzir fluorescência ao incidir sobre um papel impregnado por cianureto de bário e platina (ARRUDA, 1996).

Röntgen envolveu um tubo de Crookes com uma capa de papelão preta e ficou observando o tubo enquanto aplicava descargas elétricas entre os eletrodos do equipamento. Quando ligou o tubo percebeu que uma placa de um material fluorescente chamado platinocianeto de bário, colocada casualmente perto do tubo, brilhou. Quando Röntgen desligou o tubo e o brilho emitido pelo material fluorescente desapareceu. Ele novamente ligou o tubo e o efeito de fluorescente voltou a aparecer. Röntgen concluiu esse fenômeno como um novo tipo de radiação que seria originada a partir da colisão dos raios catódicos com a parede de vidro do tubo. Desconhecendo a natureza de tais raios, denominou-os raios X. A descoberta dos raios X foi tão importante que Röntgen foi contemplado, no ano de 1901, com o primeiro Nobel em Física (ARRUDA, 1996).

Hoje, sabe-se que os raios X são radiações eletromagnéticas de alta energia oriundas de transições eletrônicas de níveis e subníveis mais internos no átomo e possuem comprimento de onda menor que aproximadamente 1,0 Å. Quando ocorre o processo de ionização de elétrons das camadas mais internas, gera-se um orbital vazio que é preenchido por um elétron de camada mais externa, sendo a diferença de energia dos orbitais emitida na forma de radiação X. Já os raios X de freamento são produzidos por interações de partículas carregadas (por exemplo, elétrons) com o campo elétrico de núcleos ou com a eletrosfera de átomos de elevado número atômico. Nessa interação há a redução da energia cinética e mudança de direção; esta diferença de energia é emitida na forma de raios X (EISBERG, 1979; LIMA; AFONSO; PIMENTEL, 2009).

3.1.2 Raios Gama

Em 1896, Becquerel descobriu que cristais de sal de urâno emitiam raios que eram semelhantes aos raios X. Ele estava estudando a fluorescência de sais duplos de urânio e potássio e usou a excitação fluorescente pela luz solar na esperança de que raios X também fossem produzidos. Para isso, ele cobriu a substância fluorescente com um filme fotográfico, seguindo as sugestões de H. Poincaré. Se a luz solar também pudesse excitar a emissão de raios X, o filme deveria

escurecer após a exposição e no dia 24 de fevereiro de 1896, ele observou o escurecimento esperado. Ainda assim, continuou seu trabalho tentando reproduzir os resultados, contudo, o mau tempo o desmotivou a continuar e em 26 de fevereiro ele guardou os sais de urânio e potássio, cobertos pelo filme fotográfico, em uma gaveta, esperando por um dia ensolarado. Quatro dias depois, revelou os filmes e descobriu que apresentavam um escurecimento ainda mais intenso do que o encontrado em 24 de fevereiro. Obviamente, a luz solar não poderia ser responsável pelo escurecimento. Não era possível excitar a fluorescência da luz e, presumivelmente, a emissão de raios X dos compostos químicos de urânio e potássio.

Após essa descoberta, ele empreendeu uma série de experimentos sistemáticos que lhe permitiram afirmar que uma nova radiação invisível, semelhante aos raios X, era emitida por todos os compostos de urânio, incluindo os não fluorescentes. Além disso, a nova radiação não aparecia em outras substâncias fluorescentes que não continham urânio. Aproximadamente dois meses depois, Becquerel concluiu que o fenômeno descoberto era específico do urânio (GARCÍA-LEÓN, 2022; KAPLAN, 1978; LEO, 1994).

Foi demonstrado por meio de experiências em campos magnéticos que existem três tipos de radiações vindas das substâncias radioativas que ocorrem naturalmente: partículas alfas (α) e beta (β) e radiação gama (γ). Mostrou-se também que a radiações não são emitidas simultaneamente por todas as substâncias radioativas. Algumas emitem α , outros emitem β , enquanto a radiação γ frequentemente acompanha as anteriores (GARCÍA-LEÓN, 2022; LEO, 1994).

Resumidamente, partículas α são núcleos de 4_2He , ou seja, um sistema ligado de dois prótons e dois nêutrons, e geralmente são emitidas por núcleos muito pesados que contém muitos nucleons (prótons, Z e nêutrons, N) para permanecerem estáveis, ou seja

$$(Z, A) \rightarrow (Z - 2, A - 4) + \alpha. \quad (3.1)$$

onde A representa o número atômico, $A = N + Z$.

Partículas β são elétrons ou pósitrons que resultado do decaimento por interação fraca de um nêutron ou próton em núcleos que contêm excesso de

nucleons. Em um núcleo com muitos nêutrons ($N \geq Z$), um nêutron pode se transformar em um próton através do processo

$$n \rightarrow p + e^- + \bar{\nu}, \quad (3.2)$$

onde um elétron e um antineutrino são emitidos e o próton permanece ligado ao núcleo, chamando esse processo de decaimento β^- . O núcleo resultante conterá um próton extra, de modo que seu número atômico aumenta em 1.

De maneira semelhante, em núcleo com muitos prótons ($N < Z$), o decaimento

$$p \rightarrow n + e^+ + \nu \quad (3.3)$$

pode ocorrer, onde um pósitron e um neutrino são emitidos e o número atômico é diminuído em 1. Esse processo é denominado de emissão β^+ .

Os emissores β^+ geralmente decaem também por captura eletrônica, pois esses processos são concorrentes e envolvem a mesma instabilidade N/Z. Nesse processo, o núcleo captura elétrons de camadas mais internas, especialmente da camada K. O núcleo filho resultante é idêntico ao produzido durante a emissão β^+ , porém, nesse caso, apenas o neutrino é emitido. Essa interação pode ser descrita como

$$p + e^- \rightarrow n + \nu \quad (3.4)$$

Como nesse processo nenhuma partícula carregada é emitida, as lacunas atômicas geradas pela captura eletrônica resultam na emissão de raios X ou elétrons Auger, que serão descritos posteriormente.

E finalmente, na desintegração γ , o núcleo em um estado excitado dissipa espontaneamente a energia em excesso emitindo radiação eletromagnética. Como os estados nucleares estão envolvidos na transição, a energia da radiação se encontra na chamada região γ do espectro de radiação eletromagnética.

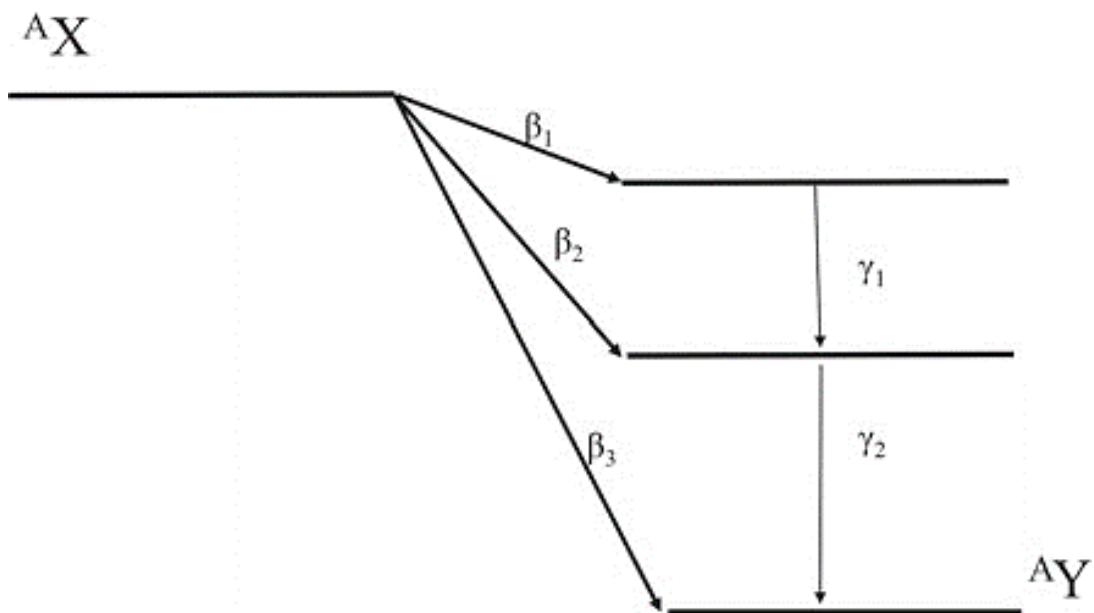


onde X representa o símbolo do elemento químico.

Na medida em que o núcleo é um sistema quântico com estados de energia bem definidos, o espectro de energia da radiação γ é discreto. Cada transição γ , portanto, é caracterizada por uma energia muito bem definida. As energias típicas da radiação γ variam de 10 keV a vários MeV. A energia disponível na transição é compartilhada entre a radiação γ emitida e o núcleo que sofre recuo. Este último leva apenas cerca de 0,1% da energia disponível. Assim, pode-se considerar que a radiação γ emitida carrega toda a energia disponível.

Como mencionado anteriormente, a radiação γ acompanha outros modos de decaimento, quando um núcleo emite radiação α ou β , os núcleos filhos geralmente ficam em um estado excitado, o que dá origem à radiação γ . Isso é ilustrado na Figura 2, onde um esquema de decaimento é apresentado. Os estados excitados nucleares se desexcitam rapidamente, portanto suas vidas médias ou meias-vidas são muito curtas, tipicamente de 10^{-9} s, 10^{-12} s, ou até 10^{-15} s. Por essa razão, não existem emissores γ puros na natureza, embora a radiação γ possa ser observada a partir de radionuclídeos naturais que emitem α ou β (GARCÍA-LEÓN, 2022; LEO, 1994).

Figura 2 – Radiação gama emitida após a emissão de β ou α .



Fonte: García-León, 2022.

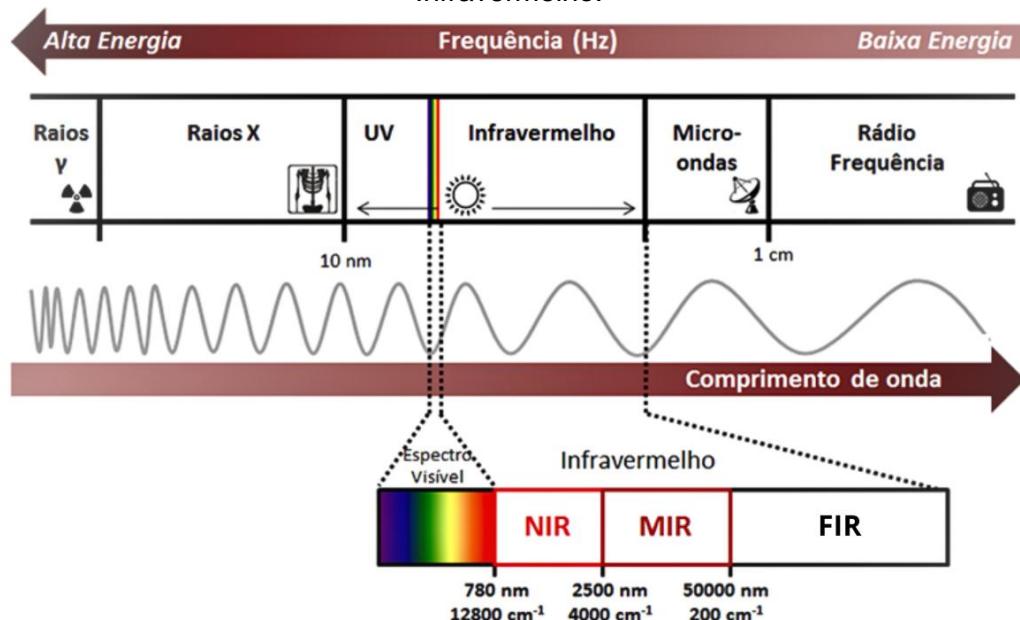
3.1.3 Infravermelho

Willian Herschel (1738-1822) foi um astrônomo alemão naturalizado inglês, que se dedicou a construção de telescópios com o intuito de observar o céu e as estrelas e foi o responsável pela descoberta do planeta Urano.

Em 1800, Herschel colocou um termômetro de mercúrio no espectro gerado por um prisma de cristal para medir o calor emitido por cada cor. Nesse experimento, observou que o calor era mais forte ao lado do vermelho do espectro, mesmo na ausência de luz visível. Ao testar a região não iluminada depois do vermelho, Herschel descobriu que a temperatura subia ainda mais rapidamente. A radiação invisível que provocava este efeito foi então denominada de infravermelho. Com isso, ficou demonstrado que a luz contém componentes não detectáveis por nossos olhos, além da região visível (OLIVEIRA; SILVA, 2014).

A regiãopectral do infravermelho pode ser subdividida em três (Figura 3): NIR, infravermelho próximo (*Near Infrared*); MIR, infravermelho médio (*Middle Infrared*); FIR, infravermelho distante (*Far Infrared*).

Figura 3 – Espectro eletromagnético com destaque para a região do visível ao Infravermelho.



Fonte: Eskildsen, 2016.

A região do infravermelho utilizada nesse trabalho, na espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier, é a região do infravermelho médio de 4000 a 400 cm⁻¹.

3.2 INTERAÇÃO DA RADIAÇÃO COM A MATÉRIA

Sob o ponto de vista físico, as radiações ao interagirem com um material, podem nele provocar excitação atômica ou molecular, ionização ou ativação do núcleo (TAUHATA, 2001). As radiações eletromagnéticas de interesse, no caso deste trabalho, são as radiações ionizantes, ou seja, as radiações X e gama.

Na faixa de energias que inclui os raios X e gama, há várias interações possíveis com o átomo, elétrons atômicos e com o núcleo, mas há também a possibilidade de não-interação. As principais interações que ocorrem na matéria com fótons de energias na faixa de poucos keV até dezenas de MeV são: espalhamento coerente (ou efeito Rayleigh), efeito fotoelétrico, espalhamento inelástico (ou efeito Compton), produção de pares e reações foto nucleares (YOSHIMURA, 2009).

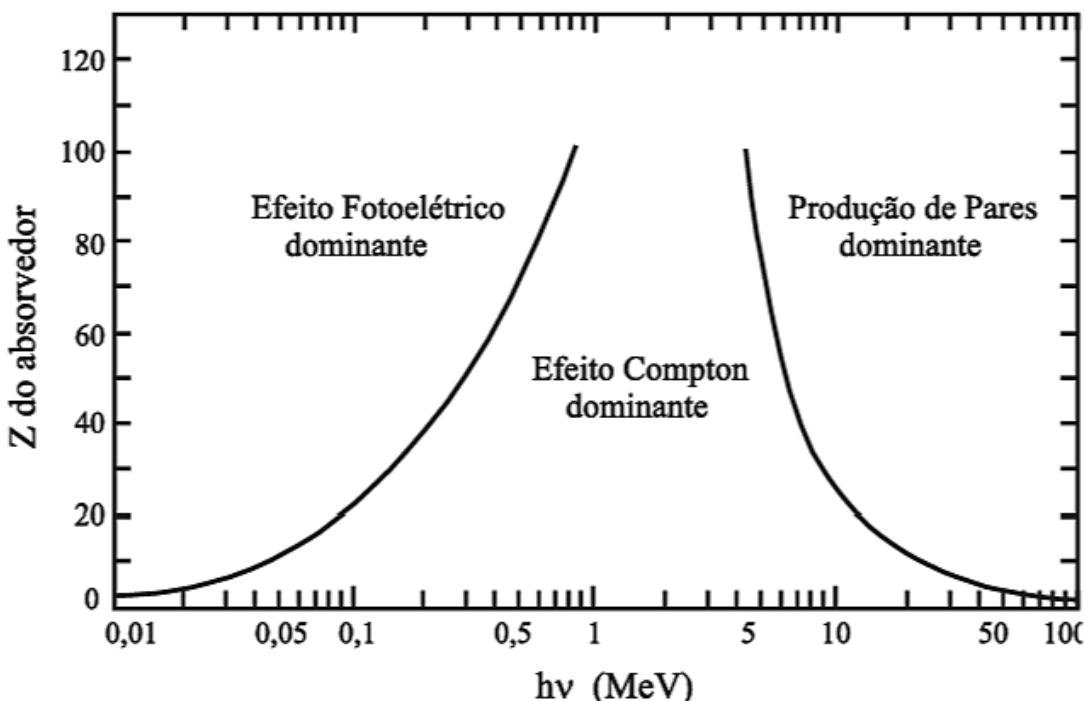
As probabilidades dessas interações podem ser expressas pela seção de choque de cada fenômeno. Portanto, a probabilidade de interação de um fóton com um átomo por centímetro quadrado da matéria é dada pela soma das seções de choque por átomo dos fenômenos predominantes (VAN GRIEKEN; MARKOWICZ, 2002). Para o intervalo de energias considerado neste trabalho, a interação é descrita por

$$\sigma_{tot} = \sigma_F + \sigma_R + Z\sigma_C \quad (3.6)$$

onde σ_F é a seção de choque de absorção fotoelétrica total por átomo, σ_R é a seção de choque para o espalhamento Rayleigh, σ_C é a seção é a seção de choque para o espalhamento Compton e Z é o número atômico do átomo.

As interações fotoelétricas predominam para todos os materiais em energias de fótons suficientemente baixas, mas à medida que a energia cresce, o efeito fotoelétrico diminui mais rapidamente que o efeito Compton e este acaba se tornando o efeito predominante. Continuando a aumentar a energia do fóton, ainda que o efeito Compton decresça em termos absolutos, continua aumentando em relação ao efeito fotoelétrico. Acima da energia de alguns MeV para o fóton, a produção de pares passa a ser a principal contribuição para as interações de fótons (Figura 4) (TAUHATA, 2001).

Figura 4 – Importância relativa dos diversos processos de interação dos fótons com a matéria em função da energia do fóton e do número atômico do material.



Fonte: Tauhata, 2001.

3.2.1 Efeito Fotoelétrico

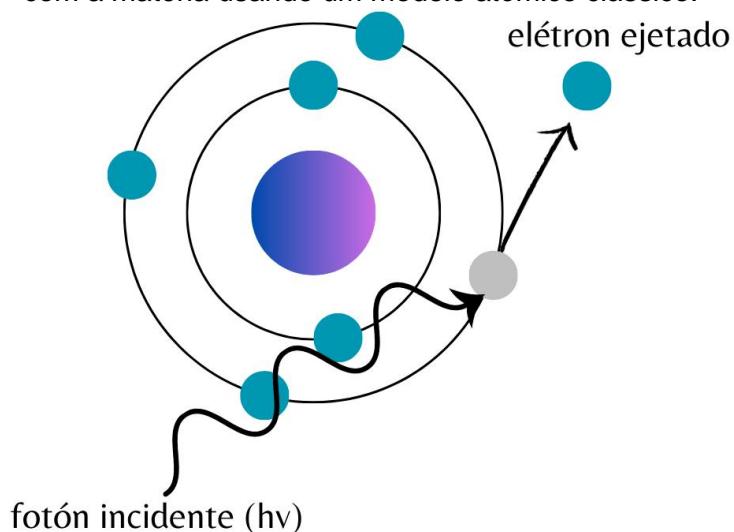
Nos anos de 1886 e 1887, Heinrich Hertz fez experiências que confirmaram a existência de ondas eletromagnéticas e a teoria de Maxwell sobre a propagação da luz. Hertz notou que uma descarga elétrica entre dois eletrodos ocorre mais facilmente quando se faz incidir sobre um deles luz ultravioleta. Lenard, mostrou que a luz ultravioleta facilita a descarga ao fazer com que elétrons sejam emitidos da superfície do catodo. Sendo assim, o efeito fotoelétrico é a emissão de elétrons de uma superfície metálica devido a incidência de luz sobre essa superfície (EISBERG, 1979).

Em 1905, Einstein colocou em questão a teoria clássica da luz e propôs uma nova teoria. No efeito fotoelétrico um fóton é completamente absorvido por um elétron no fotocátodo. Quando um elétron é emitido da superfície do metal, sua energia cinética é descrita como a energia do fóton absorvido subtraindo o trabalho necessário para remover o elétron do metal, ou seja

$$K = h\nu - E_B, \quad (3.7)$$

onde $h\nu$ é a energia do fóton incidente absorvido e E_B é o trabalho necessário para remover o elétron do metal (energia de ligação), como mostra na Figura 5 (EISBERG, 1979; NUSSENZVEIGH, 1998).

Figura 5 – Representação esquemática do processo de interação fotoelétrica da radiação com a matéria usando um modelo atômico clássico.



Fonte: criado pela autora com informações extraídas de Tauhata, 2001.

Esse trabalho é necessário para superar os campos atrativos dos átomos na superfície e as perdas de energia cinética devidas às colisões internas do elétron. Alguns elétrons estão mais fortemente ligados do que outros e alguns perdem energia por colisões em sua trajetória. Como um elétron livre não pode absorver um fóton e conservar simultaneamente a energia e o momento relativístico totais, é necessário que eles estejam ligados ao átomo pois fótons são absorvidos nesse processo. Devido à grande massa de um átomo, ou sólido, comparada com a do elétron, o sistema pode absorver uma grande quantidade de momento sem adquirir uma quantidade significativa de energia. O efeito fotoelétrico é uma maneira pela qual fótons com energias que vão até os raios X são absorvidos pela matéria (EISBERG, 1979; NUSSENZVEIGH, 1998).

A secção de choque do efeito fotoelétrico para energias não relativísticas ($h\nu \ll m_0c^2$) é dada por

$$\sigma_F = \frac{8\pi}{3} \left(\frac{e^2}{m_0 c^2} \right)^2 Z^5 \alpha^4 4\sqrt{2} \left(\frac{m_0 c^2}{h\nu} \right)^{\frac{7}{2}}, \quad (3.8)$$

onde $h\nu$ é a energia do fóton incidente, $m_0 c^2$ é a energia de repouso do elétron e $\alpha = \frac{1}{137}$ é a constante de estrutura fina, Z é o número atômico do material absorvedor, e e é a carga do elétron (KAPLAN, 1978).

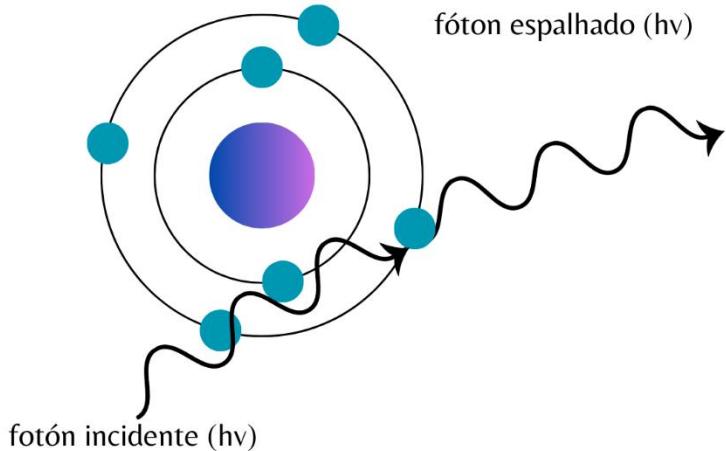
O efeito fotoelétrico é predominante em baixas energias e para elementos de número atômico Z elevado. O efeito fotoelétrico decresce rapidamente quando a energia aumenta, e é observado para energias tão baixas quanto a da luz visível. O efeito fotoelétrico é proporcional a Z^4 . Para os elétrons do mesmo átomo, a probabilidade de ocorrência do efeito fotoelétrico é maior para os que possuem maior energia de ligação, isto é, os elétrons das camadas K, L e M. Para que o processo fotoelétrico ocorra com um elétron em particular, a energia do fóton não pode ser menor que a energia de ligação E_B deste elétron no átomo (KAPLAN, 1978; TAUHATA, 2001).

Além do fotoelétron, essa interação também cria um átomo ionizado com uma vacância nas camadas mais internas. Essa vacância é rapidamente preenchida por meio da captura de um elétron livre do meio ou do rearranjo de elétrons de outras camadas do átomo, portanto, um ou mais fótons de raios X característicos também podem ser gerados durante o efeito fotoelétrico (KNOLL, 2000).

3.2.2 Espalhamento Rayleigh

O espalhamento Rayleigh é um processo de espalhamento elástico do feixe de fótons pela colisão com elétrons pertencentes à nuvem eletrônica do átomo alvo. Como esse espalhamento é uma colisão elástica, não há transferência de energia entre os fótons e os elétrons e, consequentemente, não há mudança no comprimento de onda dos fótons espalhados. Os fótons são desviados de sua trajetória sem perda de energia, ou seja, o fóton retém sua energia ($h\nu$) original após o evento de espalhamento mudando apenas a direção como mostrado na Figura 6.

Figura 6 – Representação esquemática do espalhamento Rayleigh usando o modelo atômico clássico.



Fonte: criado pela autora com informações extraídas de Tauhata, 2001.

A radiação eletromagnética, passando perto do elétron faz com que ele oscile. Este elétron oscilante irradia a energia na mesma frequência que a onda incidente. O único efeito é o espalhamento dos fótons em pequenos ângulos. A direção dos fótons espalhados após o processo de interação Rayleigh é predominante em baixos ângulos de espalhamento (para frente).

A probabilidade do efeito Rayleigh é maior para baixas energias dos fótons e para valores altos de Z, na mesma região onde os efeitos de ligação de elétrons influenciam a seção transversal de espalhamento Compton (KNOLL, 2000; TAUHATA, 2013; VAN GRIEKEN, 2002).

A seção de choque diferencial para o espalhamento Rayleigh para energias não relativísticas pode ser escrita como

$$d\sigma_R = \left(\frac{\mu_0 e^2}{4\pi m_e} \right)^2 |f_\theta|^{2-\cos^2\theta} d\Omega, \quad (3.9)$$

onde μ_0 é a permeabilidade magnética do vácuo, e é a carga do elétron, m_e é a massa do elétron, f_θ é o fator de espalhamento atômico que leva em conta a distribuição de carga da nuvem eletrônica, é θ o ângulo de espalhamento do fóton e é o ângulo sólido (BURCHAM, 1973).

3.2.3 Espalhamento Compton

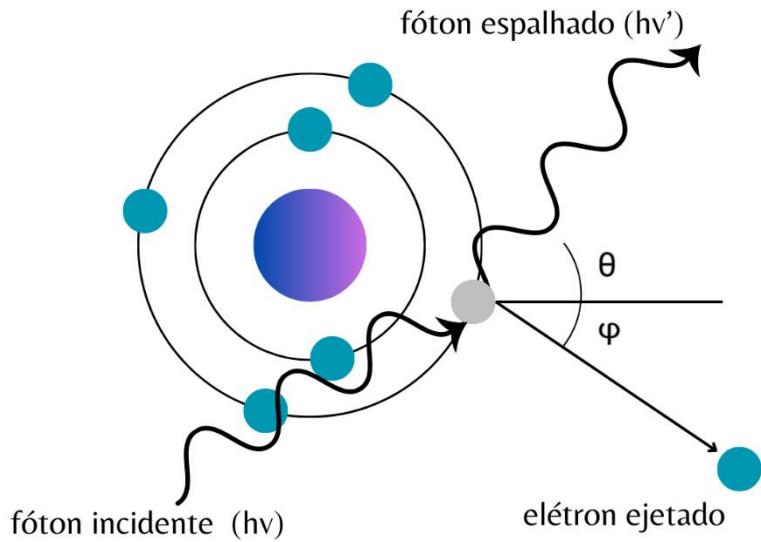
Arthur Compton, em 1923, incidiu feixes de raios X de comprimento de onda λ sobre um alvo de grafite, confirmando ainda mais o aspecto corpuscular da interação da radiação com a matéria. Compton recebeu o prêmio Novel em 1927 por esses trabalhos.

A intensidade dos raios X espalhados em função do seu comprimento de onda foi medida a vários ângulos de espalhamento. Verificou-se então, que os raios X espalhados possuem máximos em dois diferentes comprimentos de onda, sendo um deles no mesmo comprimento de onda dos raios incidentes (o espalhamento elástico) e o outro em um comprimento de onda maior. Temos então o chamado deslocamento Compton onde a diferença entre estes comprimentos de onda é $\Delta\lambda = \lambda' - \lambda$, que varia com o ângulo de espalhamento (EISBERG, 1979; LEO, 1998).

No efeito Compton, o fóton é espalhado por um elétron de baixa energia de ligação, que recebe somente parte de sua energia, continuando sua sobrevivência dentro do material em outra direção e com menor energia. O resultado desta interação é o aparecimento de outro fóton com energia $h\nu$ o qual é espalhado numa direção θ em relação à direção do fóton original. O fóton transfere energia e momento para o elétron, que recua de um ângulo ϕ em relação à direção do fóton incidente (EISBERG, 1979; TAUHATA, 2001).

O ângulo de espalhamento do fóton pode ir de $\theta = 0^\circ$ (espalhamento frontal) até $\theta = 180^\circ$ (retro espalhamento), passando por $\theta = 90^\circ$ (espalhamento lateral). O ângulo de espalhamento do elétron de recuo é formado pelas linhas relativas à direção de incidência e a direção no qual o elétron foi colocado em movimento (TAUHATA, 2013). A Figura 7 mostra o processo do Espalhamento Compton, esquematicamente.

Figura 7 - Representação esquemática do espalhamento Compton usando modelo atômico clássico.



Fonte: criado pela autora com informações extraídas de TAUHATA, 2001.

A aplicação das leis de conservação do momento e da energia das partículas envolvidas neste processo permite derivar relações entre os ângulos de espalhamento e as energias iniciais e finais (EISBERG, 1979; TAUHATA, 2001). Os resultados para as energias do fóton espalhado e do elétron de recuo é

$$hv' = \frac{hv}{1 + \gamma(1 - \cos\theta)}, \quad \text{onde } \gamma = \frac{hv}{m_0 c^2}. \quad (3.10)$$

A energia do fóton espalhado é máxima para $\theta = 0^\circ$ e mínima para $\theta = 180^\circ$. A energia cinética máxima do elétron ejetado para este caso é

$$T_{máx} = hv - hv' = \frac{\gamma(1 - \cos\theta)}{1 + \gamma(1 - \cos\theta)}, \quad \text{onde } \gamma = \frac{hv}{m_0 c^2}. \quad (3.11)$$

Quando a energia de ligação dos elétrons orbitais torna-se desprezível face à energia do fóton incidente, a probabilidade de ocorrência de espalhamento Compton aumenta consideravelmente. O efeito Compton se torna mais provável quando a energia da radiação incidente aumenta de valor, ou quando a energia de ligação do elétron que sofre a incidência possui um valor

comparativamente menor, a ponto de considerá-la desprezível em relação à da radiação incidente (CESAREO *et al.*, 1992; TAUHATA, 2013).

A seção de choque diferencial da interação de um fóton com um elétron livre com relação ao ângulo sólido pode ser escrita como

$$\frac{d\sigma_C}{d\Omega} = \frac{1}{2} r_0^2 \frac{1}{[1 + \gamma \cos\theta]^2} \left[1 + \cos^2\theta + \frac{\gamma^2(1 - \cos\theta)^2}{1 + \gamma(1 - \cos\theta)} \right], \quad (3.12)$$

onde r_0 corresponde ao raio clássico do elétron e $\gamma = \frac{hv}{m_0 c^2}$.

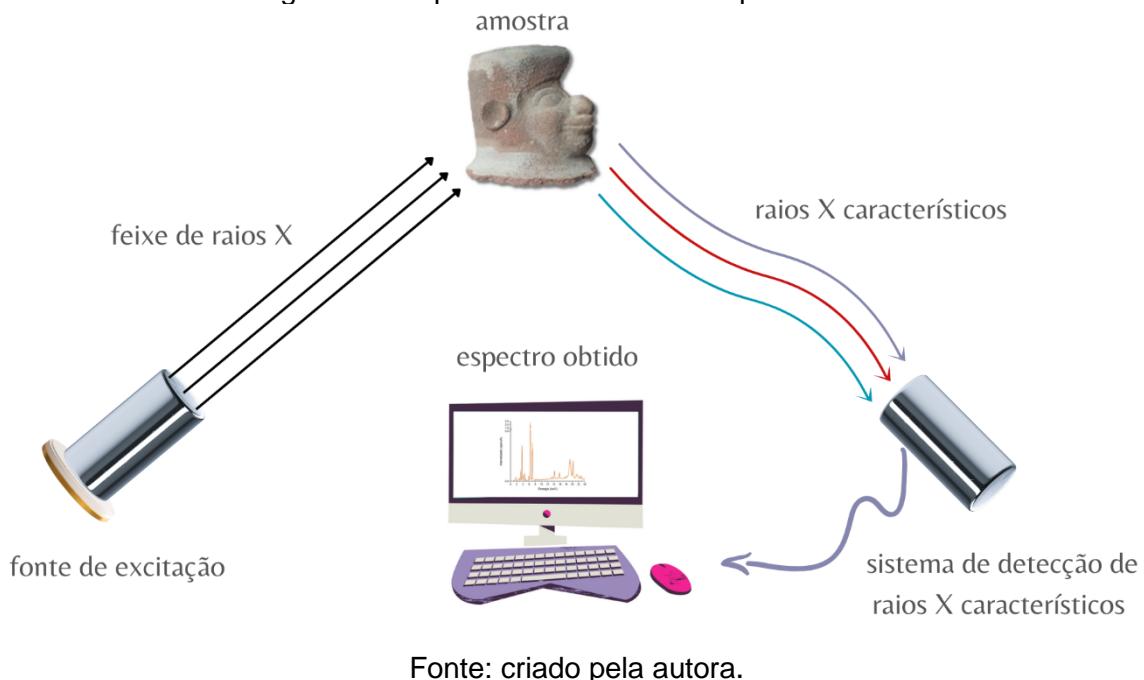
Se o efeito Compton ocorrer com elétrons ligados, alguns efeitos de ligação atômica devem ser considerados. Isso envolve aplicar um fator multiplicativo $S(x, Z)$ chamado de função de espalhamento incoerente (CESAREO *et al.*, 1992).

3.3 FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X POR DISPERSÃO EM ENERGIA

A análise por fluorescência de raios X (XRF) é uma ferramenta analítica muito utilizada para a determinação espectro química de elementos presentes na amostra, permitindo tanto a análise qualitativa quanto a análise quantitativa. Essa técnica permite uma rápida análise multielementar simultânea e tem a capacidade de detectar uma ampla faixa de elementos químicos em diferentes tipos de amostras e tem aplicação em diversas áreas científicas, encontrando utilidade especial na arqueometria devido à sua natureza não destrutiva.

De forma geral, a EDXRF consiste em três etapas principais: excitação dos elementos presentes na amostra, a dispersão dos raios X característicos emitidos pela amostra e a detecção desses raios X para gerar o espectro. A excitação dos elementos na amostra é realizada por uma fonte, que pode ser tubos de raios X, luz síncrotron ou fontes radioativas emissoras de raios X ou gama de baixa energia (GAUGLITZ; VO-DINH, 2003). As etapas básicas desse processo estão demonstradas na Figura 8.

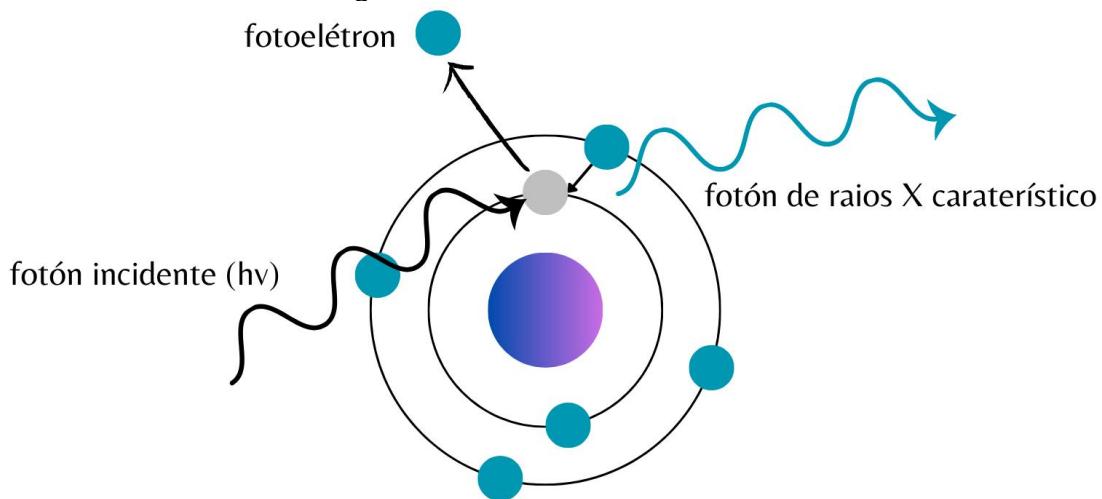
Figura 8 - Etapas básicas da análise por EDXRF.



Fonte: criado pela autora.

Esse processo começa quando um feixe de raios X interage com os átomos presentes na amostra, ejetando elétrons de camadas mais internas devido ao efeito fotoelétrico. Esse processo cria uma vacância no átomo, tornando-o instável. Para estabilizar o átomo, elétrons de camadas orbitais mais externas realizam transições eletrônicas para preencher tais vacâncias, liberando a diferença de energia entre os orbitais envolvidos na transição, na forma de raios X característicos, como mostra a Figura 9 (GAUGLITZ; VO-DINH, 2003; JENKINS, 1999).

Figura 9 – Representação esquemática da fluorescência de raios X por dispersão em energia usando modelo atômico clássico.



Fonte: criado pela autora com informações extraídas de Tauhata, 2001.

Moseley estabeleceu a relação entre o comprimento de onda λ de um fóton de raios X característico e o número atômico Z do elemento excitado. Essa relação é descrita pela Lei de Moseley, que pode ser expressa como:

$$\frac{1}{\lambda} = K[Z - \sigma]^2 \quad (3.13)$$

onde Z é o número atômico e K tem um valor diferente para cada uma das séries de linhas consideradas e σ é uma constante de blindagem e tem valor próximo de um.

O comprimento de onda do fóton de raios X está inversamente relacionado à energia do fóton, de acordo com a relação:

$$\lambda = \frac{12.4}{E} \quad (3.14)$$

A emissão das linhas espectrais dos Raios X característicos de um elemento segue as regras de seleção da mecânica quântica. Cada estado energético do átomo é caracterizado por uma sequência de números quânticos: n , l , m_s , m_s , j e m_j , onde

n – Número quântico principal, associado as camadas orbitais K, L, M, N..., com $n = 1, 2, 3, 4 \dots$, respectivamente. Este número representa os níveis discretos de energia e pode valer qualquer número inteiro;

l – Número quântico angular orbital do elétron associado aos subníveis s, p, d, f, g, pode ser $l = 0, 1, 2 \dots (n - 1)$;

$m_s = -l (-l + 1) \dots, 0, 1, 2 \dots + l$ é o número quântico relacionado a componente z do momento angular orbital do elétron;

s – Número quântico de spin do elétron, sendo $m_s = |\pm \frac{1}{2}|$ o número quântico relacionado com as duas projeções do spin, antiparalela ou paralela;

j é o número quântico do momento angular total devido ao resultado do acoplamento dos números quânticos l e s do elétron, com $m_j = |l - s| \dots |l + s|$.

Para que ocorra a transição eletrônica entre os níveis de energia de um átomo, algumas regras devem ser obedecidas, são elas:

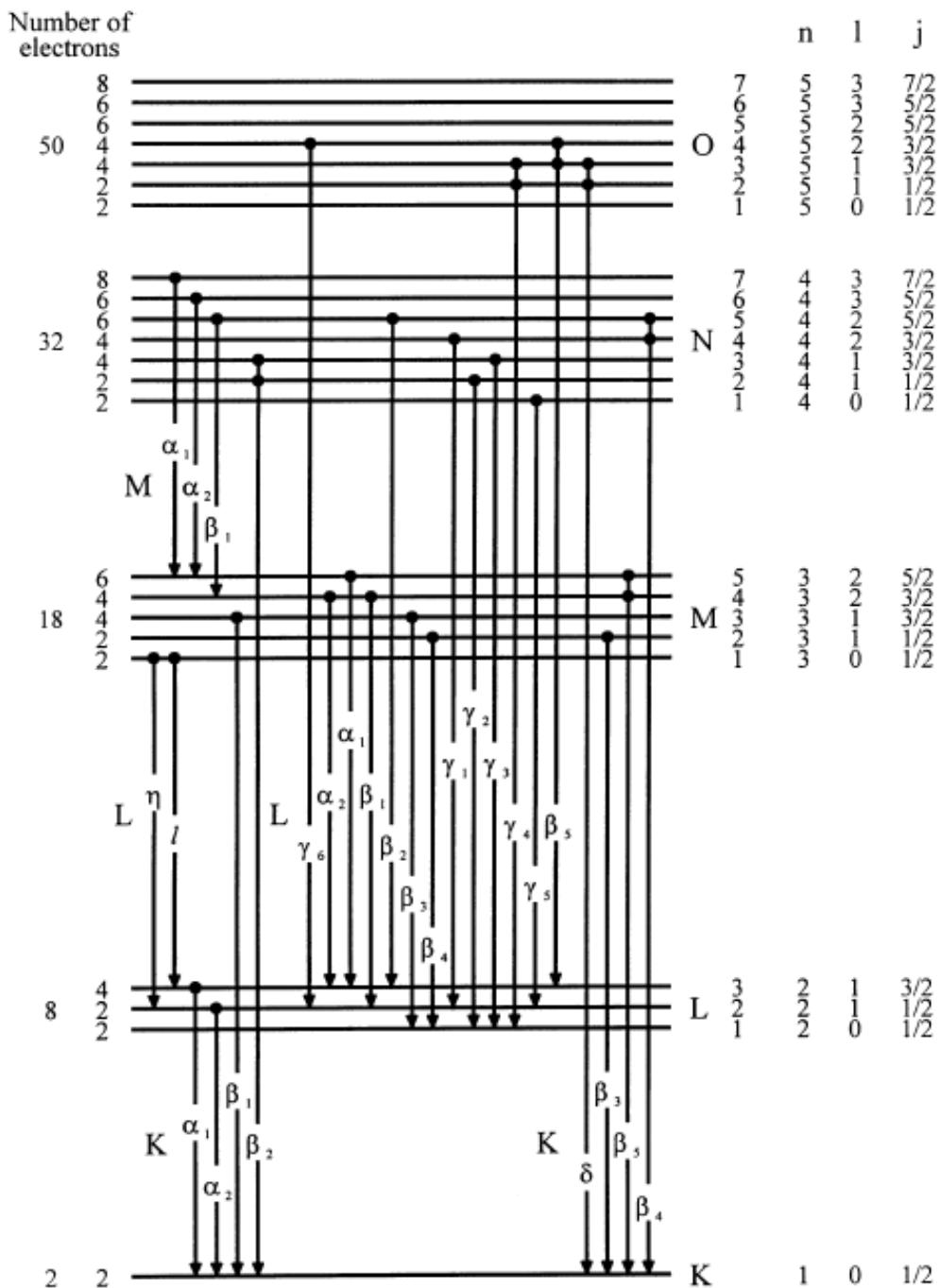
$$\Delta n \geq 1; \quad \Delta l = \pm 1; \quad \Delta j = 0, \pm 1 \quad (3.15)$$

Quando a vacância está na camada K e é preenchida por um elétron das camadas L ou M, o Raio X característico emitido será K_α ou K_β , respectivamente, tendo uma maior probabilidade de ocorrer a emissão de raios X característicos K_α . Quando a vacância da camada L é preenchida por um elétron das camadas M ou N, ocorrerá a emissão de Raios X L_α ou L_β , respectivamente (EISBERG, 1979). A Figura 10 mostra um diagrama dos níveis de energia e indica as principais transições que levam a emissão das linhas espectrais K, L e M.

Uma vez que os raios X característicos são emitidos a partir de transições eletrônicas específicas, que estão diretamente relacionadas à diferença de energia de ligação entre os níveis quânticos envolvidos, é possível calcular a energia de um raio X característico com base na transição eletrônica entre os níveis inicial n_i e final n_f . A energia de um raio X característico pode ser expressa como

$$E_X = E_{ni} - E_{nf} = 13,65(Z - b)^2 \left(\frac{1}{n_i^2} - \frac{1}{n_f^2} \right) \quad (3.16)$$

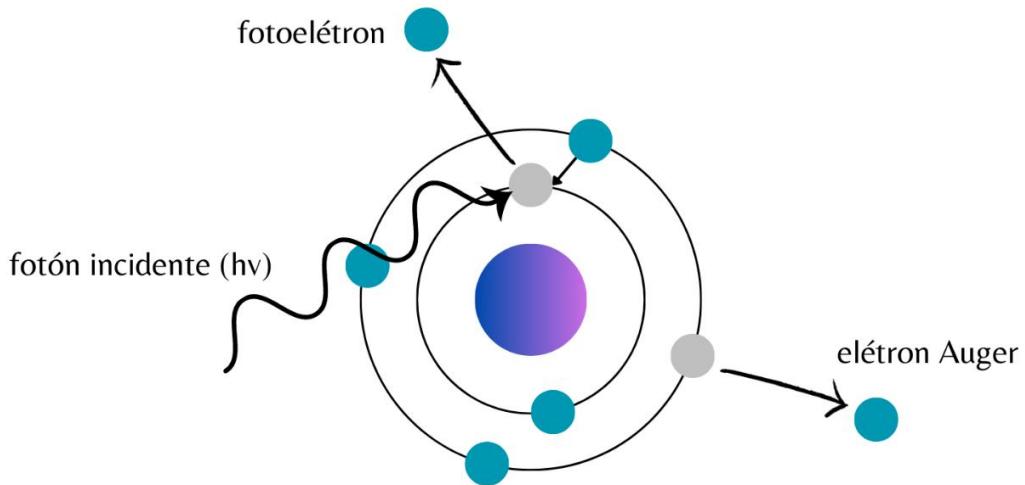
Figura 10 – Diagrama de níveis de energia e transições de raios X possíveis. O número máximo de elétrons de cada camada, os números quânticos, l, e j para cada camada e subcamada também são mostrados.



Fonte: Cesareo (2000).

Em alguns casos, o excesso de energia pode ser transferido de forma não radiativa para um elétron de uma camada mais externa, ejetando-o do átomo, ao invés de ocorrer a emissão de raios X característicos em um átomo excitado. Esse fenômeno é conhecido como efeito Auger e tem maior relevância para elementos com baixo número atômico, conforme ilustrado na Figura 11 (LEO, 1994; VAN GRIEKEN; MARKOWICZ, 2002).

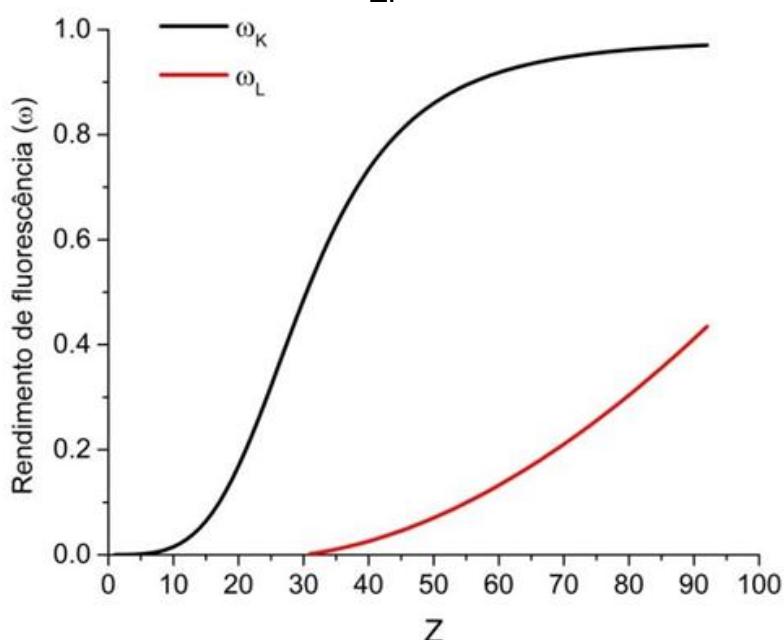
Figura 11 – Representação esquemática do efeito Auger, onde a diferença de energia entre os orbitais é transferida de forma não radiativa para um elétron de uma camada mais externa.



Fonte: criado pela autora com informações extraídas de Dos Santos, 2020.

O rendimento de fluorescência é um parâmetro importante na espectroscopia de fluorescência de raios X por dispersão em energia. Esse rendimento é definido como a razão entre o número de raios X característicos efetivamente emitidos em relação ao número de vacâncias produzidas em uma dada camada. A Figura 12 apresenta o rendimento de fluorescência (ω) das camadas K e L com relação ao número atômico Z. Pode-se notar o baixo rendimento de fluorescência da camada K para $Z < 20$ e da camada L para $Z < 60$.

Figura 12 – Rendimento da fluorescência das camadas K e L em função do número atômico Z.



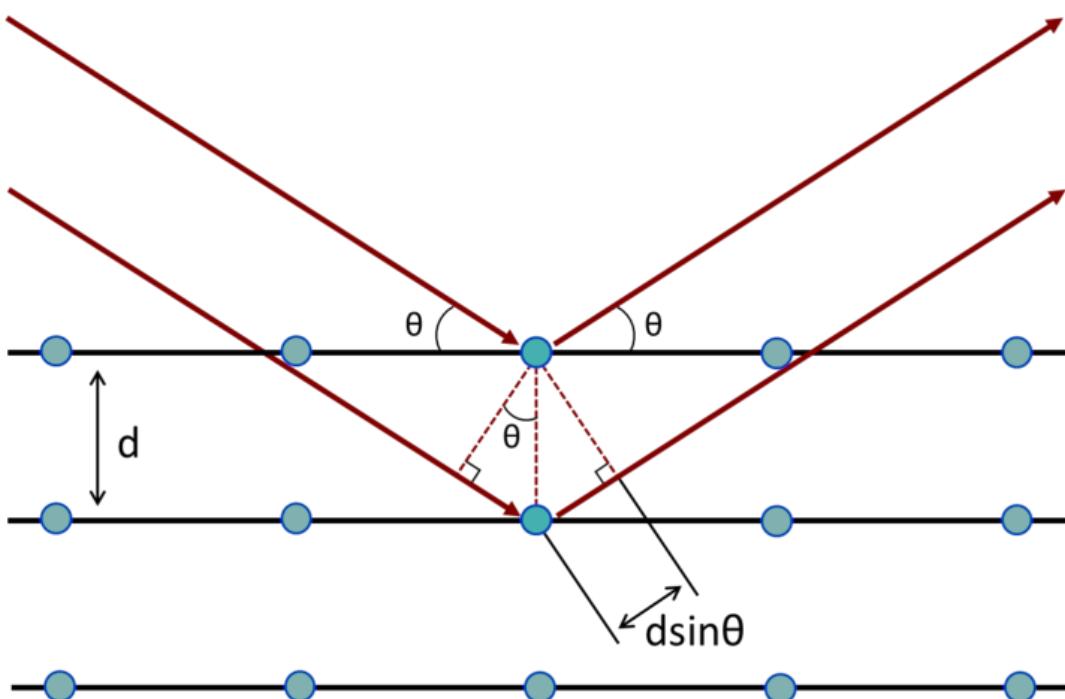
Fonte: Dos Santos, 2020.

3.4 DIFRAÇÃO DE RAIOS X

A difração de raios X é uma ferramenta importante em mineralogia, auxiliando na identificação, quantificação e caracterização de minerais em matrizes complexas, como é o caso das cerâmicas arqueológicas.

A difração de raios X é uma combinação de dois fenômenos: espalhamento coerente e interferência. Quando os raios X atravessam a matéria e o vetor campo elétrico da radiação interage com os elétrons da amostra, produzem espalhamentos coerente e incoerente. Quando um feixe de raios X monocromático é espalhado pelo ambiente ordenado de um cristal, ocorrem interferências construtivas e destrutivas entre os raios X espalhados elasticamente, se essas estiverem em fase entre si ou defasadas, respectivamente. Este fenômeno acontece, pois, a distância entre os centros de espalhamento do cristal é da mesma ordem de grandeza do comprimento da radiação e devido ao caráter ondulatório dos raios X (KITTEL, 2005; NUSSENZVEIGH, 1998). Esse processo é conhecido como lei de Bragg, conforme mostra a Figura 13.

Figura 13 – Representação da lei de Bragg, onde o θ se refere ao ângulo de espalhamento e d se refere a distância interplanar.



Fonte: Cullity e Stock, 2001 com modificações.

A condição de interferência construtiva de ondas, também chamada de lei de Bragg, acontece quando a trajetória de planos inferiores é mais longa que a de planos superiores por uma quantidade de número inteiro de comprimentos de onda. Matematicamente, a condição de interferência ocorre quando

$$n\lambda = 2dsin\theta \quad (3.17)$$

Sendo:

n – Número inteiro;

λ – Comprimento de onda da radiação, em angstrom (\AA);

d – Distância interplanar;

θ – Ângulo complementar do ângulo de incidência.

Uma condição dada pela lei de Bragg é que para que a difração seja possível, o comprimento de onda deve ser no máximo igual ao dobro da distância interplanar, ou seja, $\lambda \leq 2d$.

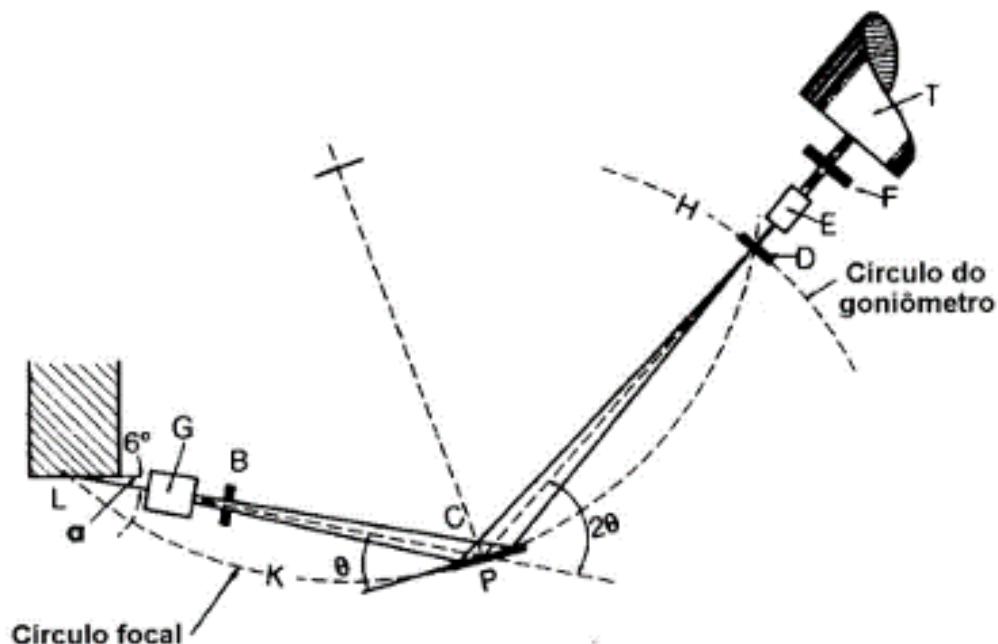
Cada substância cristalina possui um padrão característico de ângulos de difração que pode ser utilizado em sua identificação, ou seja, para um determinado valor do ângulo θ , existirá um pico de intensidade devido à interferência construtiva das ondas espalhadas, relacionada a um determinado plano cristalino. Contudo, quando ocorre interferência destrutiva não se observa nenhum sinal. Sendo assim, ao incidir um feixe de raios X em ângulos variáveis em uma amostra sólida e construindo um gráfico dos picos de intensidade observados em função do ângulo de espalhamento 2θ , serão obtidos padrões de difração que são específicos e caracterizam determinado composto químico (CULLITY, 1967; JENKINS, 1999; KITTEL, 2005).

O arranjo geométrico empregado no difratômetro de pó é conhecido como sistema parafocal Bragg-Brentano e constitui-se de um tubo de raios X, um goniômetro posicionado horizontal ($\theta-2\theta$) ou verticalmente ($\theta-2\theta$ ou $\theta-\theta$) e um detector de raios X. A Figura 14 mostra ilustra geometria $\theta-2\theta$.

O tubo de raios X (L) é fixo e o goniômetro move-se segundo o círculo H com velocidade angular de $2\theta/\text{passo}$ sobre o eixo C e a amostra (P) move-se com

metade dessa velocidade angular θ/passo . O raio do círculo do goniômetro é fixo, com distância igual entre o tubo de raios X e a amostra e entre a amostra e o detector (T), no entanto, o raio do círculo focal (K) varia com o ângulo, sendo a superfície da amostra sempre tangencial ao círculo focal (JENKINS; SNYDER, 1996).

Figura 14 – Geometria parafocal Bragg–Brentano para a configuração $\theta\text{-}2\theta$.



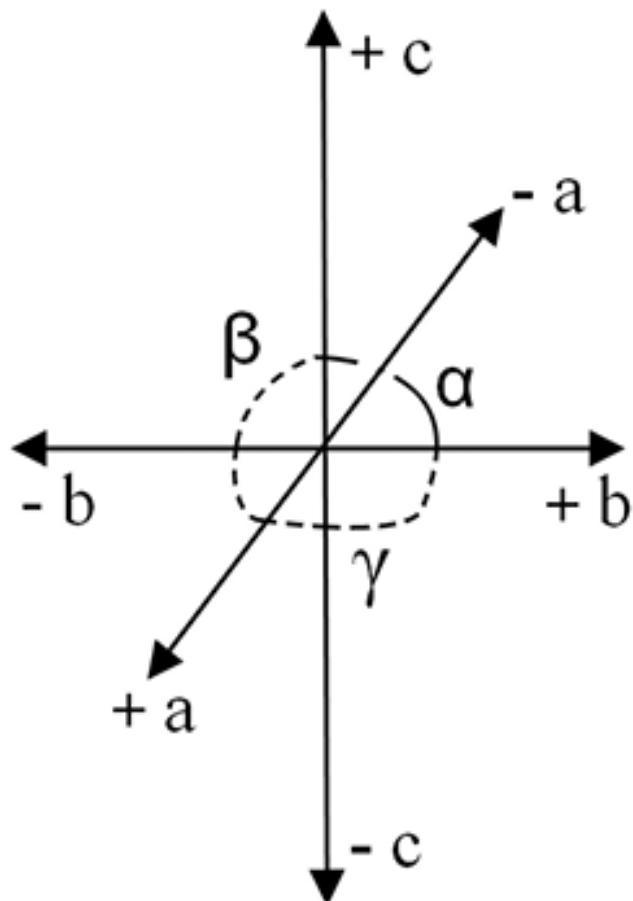
Fonte: Jenkins e Snyder, 1996.

3.4.1 Geometria dos Cristais

Alguns aspectos devem ser levados em consideração para compreender o processo de difração de raios X, são eles a geometria e a estrutura cristalina, sua classificação e representação. Um cristal pode ser definido como um sólido composto de átomos, íons ou moléculas arranjadas de maneira periódica e ordenada em uma estrutura tridimensional (CULLITY, 2001). A descrição formal da estrutura de um cristal baseia-se nos conceitos de rede cristalina e célula unitária. Rede cristalina é um objeto puramente matemático, enquanto um cristal, objeto físico, é o resultado da disposição dos átomos, íons ou moléculas nos pontos da rede cristalina (KLUG; ALEXANDER, 1974).

A célula unitária é a menor estrutura que representa um cristal, ou seja, um cristal é formado por diversas células unitárias idênticas arranjadas tridimensionalmente e é conveniente relacionar sua interna a um conjunto de eixos imaginários denominados eixos cristalográficos, como mostra a Figura 15. Na mineralogia, os eixos cristalográficos são usados e estabelecidos no cristal como um todo. Todos os cristais, com exceção daqueles pertencentes aos sistemas hexagonal e romboédrico, têm suas células unitárias referenciadas a três eixos cristalográficos: a , b e c , e aos ângulos por eles formados: α , β e γ .

Figura 15 – Representação dos eixos cristalográficos.



Fonte: Klein e Hurlbut, 1985.

As diversas combinações dos parâmetros de rede levam a sete tipos distintos de simetria de células unitárias denominados sistemas cristalinos, como mostra a Tabela 1.

Tabela 1 – Sistemas cristalinos e parâmetros de rede das células unitárias.

Sistema Cristalino	Parâmetros de Rede	
Cúbico	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Tetragonal	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Ortorrômbico	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Trigonal ou Romboédrico	$a_1 = a_2 = a_3 \neq c$	$\alpha = \beta = 90^\circ \neq \gamma = 120^\circ$
Hexagonal	$a_1 = a_2 = a_3 \neq c$	$\alpha = \beta = 90^\circ \gamma \neq 120^\circ$
Monoclínico	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$
Triclínico	$a \neq b \neq c$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$

Fonte: Cullity e Stock, 2001.

Em 1848 August de Bravais demonstrou geometricamente que num espaço tridimensional só poderiam existir 14 configurações básicas em que a disposição e a orientação dos pontos reticulares (átomos, íons ou moléculas) são idênticas a partir de qualquer ponto da rede cristalina, conforme mostra a Figura 16.

Segundo a disposição espacial dos pontos reticulares, obtêm-se as seguintes variantes dos sistemas cristalinos:

P – Primitiva: pontos de rede apenas nos vértices da célula unitária.

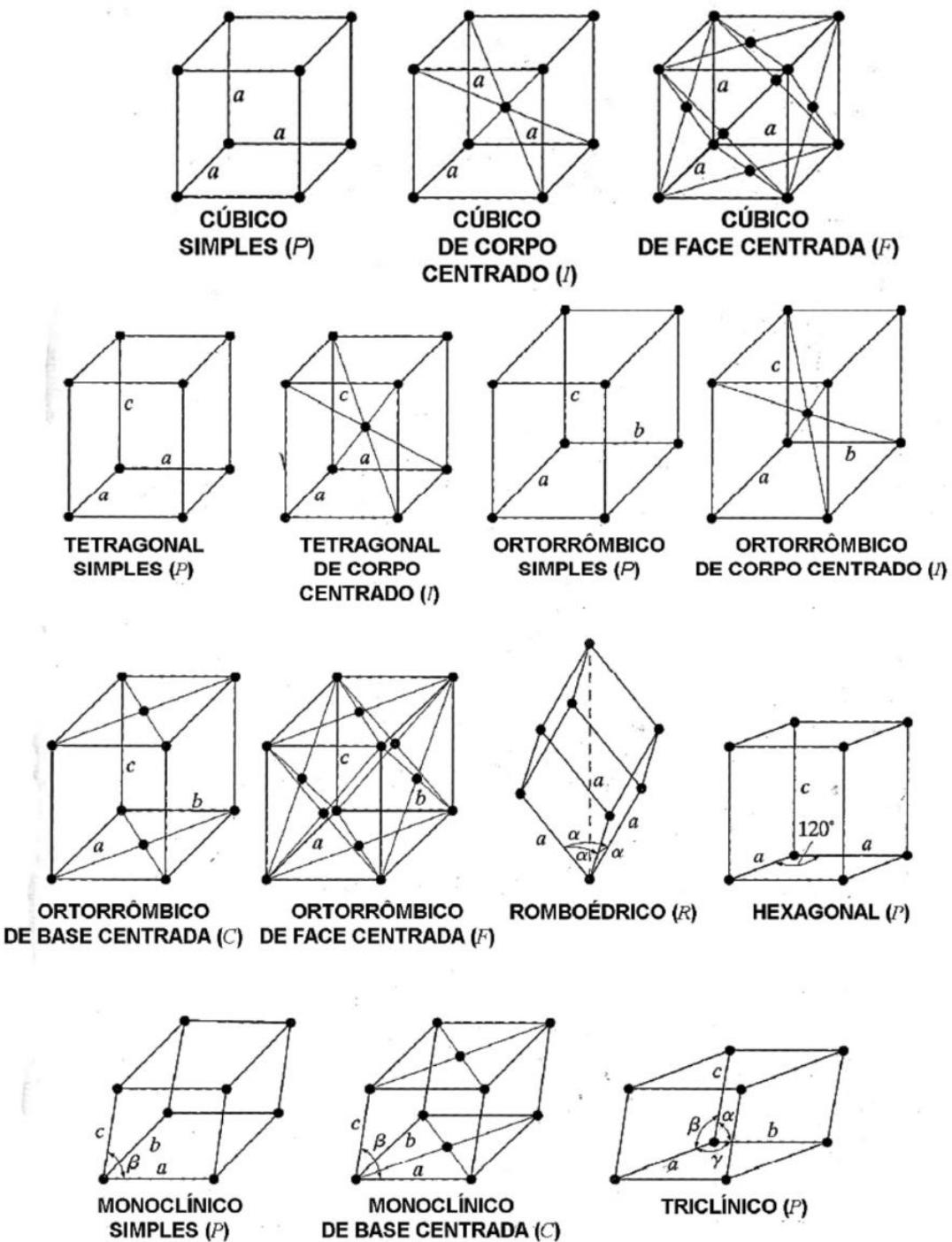
F – Face centrada: um ponto adicional no centro de cada face da célula.

I – Corpo centrado: um ponto adicional no centro da célula.

C – Base centrada: um ponto adicional no centro de duas faces opostas da célula.

R – Primitiva para o sistema romboédrico.

Figura 16 – As 14 redes de Bravais.



Fonte: Jenkins e Snyder, 1996.

Para simplificar a representação dos planos cristalinos, utiliza-se o espaço reciproco. Os conjuntos de planos são descritos pelos índices de Miller, h , k , e l . A distância interplanar (d) pode ser escrita em função dos índices de Miller e dos parâmetros de rede (a , b , c , α , β e γ). Essa relação depende do sistema cristalino e alguns exemplos estão apresentados na Tabela 2 (CULLITY; STOCK, 2001).

Tabela 2 – Sistema cristalino e distância interplanar correspondente.

Sistema Cristalino	Distância Interplanar
Cúbico	$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$
Tetragonal	$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2(a^2/c^2)}}$
Ortorrombico	$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}$
Hexagonal	$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4}{3} \left(\frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2}$

Fonte: Cullity e Stock, 2001.

3.5 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER

O estudo de cerâmicas arqueológicas com a técnica de espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) permite a investigação da composição química e molecular dos artefatos, ajudando a identificar a matéria prima e processos de fabricação. Essa técnica complementa a técnica de XRD, proporcionando uma análise mais abrangente dos materiais.

A espectroscopia na região do Infravermelho é uma técnica de espectroscopia vibracional baseada em absorção molecular em que a energia, quando absorvida por uma determinada molécula, promove transições vibracionais e rotacionais (SKOOG; HOLLER; NIEMAN, 2002).

De maneira análoga a quantização dos estados energéticos eletrônicos, os átomos, íons e moléculas também possuem estados quantizados. Além dos estados eletrônicos, nas moléculas outros dois estados quantizados são observados: estados vibracionais e estados rotacionais. Assim, para absorver

radiação infravermelha, uma molécula precisa sofrer uma variação no momento de dipolo como consequência do movimento vibracional ou rotacional. Apenas nessas circunstâncias o campo elétrico alternado da radiação pode interagir com a molécula e causar variações na amplitude de um de seus movimentos, pois os modos ativos de vibração são aqueles que alteram o seu momento dipolo (LARKIN, 2011; SMITH, 2011).

O momento dipolo μ de uma molécula pode ser descrito como o somatório do produto das cargas atômicas (e_i) contidas na molécula multiplicado pela sua posição (r_i), ou seja

$$\mu = \sum e_i r_i \quad (3.18)$$

As vibrações moleculares podem variar desde o movimento simples dos dois átomos em uma molécula diatômica até o movimento mais complexo de cada átomo em uma grande molécula polifuncional.

Moléculas com N átomos possuem $3N$ graus de liberdade, dos quais três correspondem ao movimento translacional em direções mutuamente perpendiculares (eixos x, y e z), enquanto três representam o movimento rotacional em torno dos mesmos eixos. Os $3N - 6$ graus de liberdade restantes indicam o número de maneiras pelas quais os átomos em uma molécula não linear podem vibrar, ou seja, o número de modos vibrationais (DERRICK, 1999; SKOOG; HOLLER; NIEMAN, 2002; SMITH 2011).

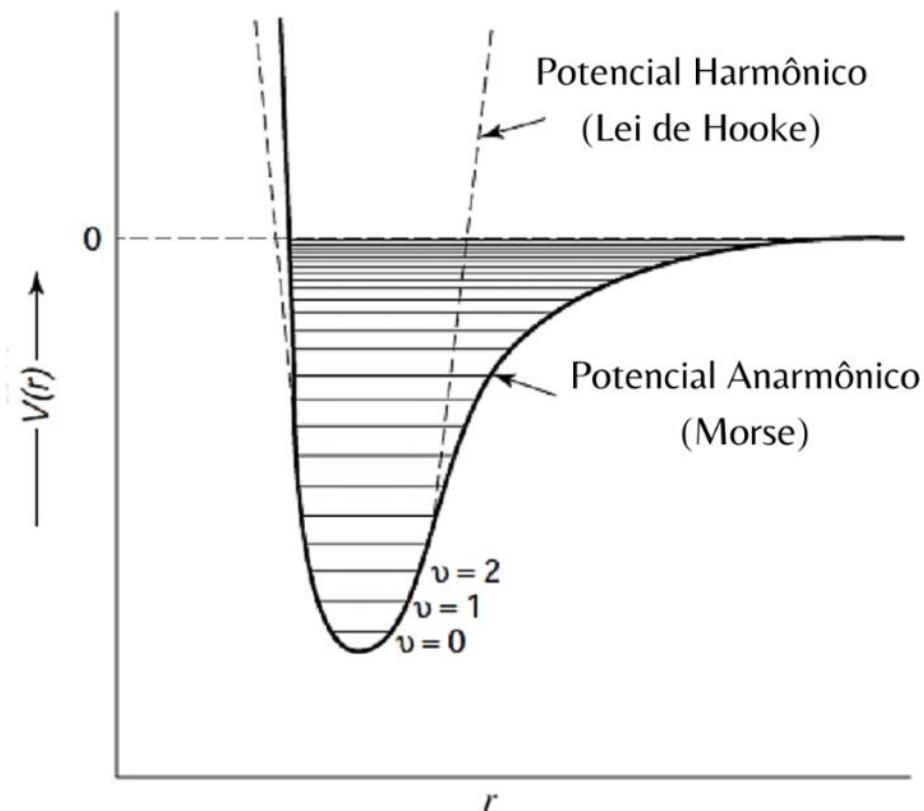
Cada modo envolve deslocamentos harmônicos dos átomos em relação às suas posições de equilíbrio; para cada modo, i , todos os átomos vibram em uma frequência característica, n_i . A energia potencial, $V(r)$, de um oscilador harmônico é representada pela linha tracejada na Figura 17, em função da distância entre os átomos, r (GRIFFITHS; HASETH, 1986).

Para qualquer modo em que os átomos vibrem com movimento harmônico simples (obedecendo à lei de Hooke), os estados de energia vibracional, E_{vib} , podem ser descritos pela seguinte equação:

$$E_{vib} = h\nu_i \left(\nu_i + \frac{1}{2} \right) \quad (3.19)$$

onde h é a constante de Planck, ν_i é a frequência fundamental do modo específico, e v_i é o número quântico vibracional do i-ésimo modo ($v_i = 0, 1, 2, \dots$).

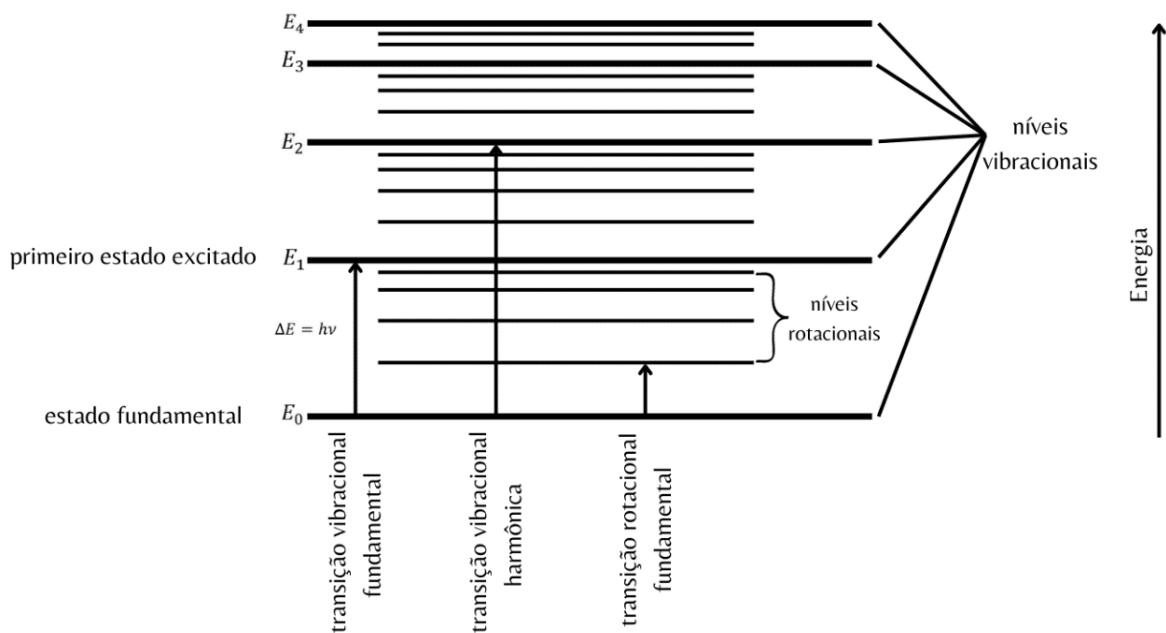
Figura 17 – Energia potencial de uma molécula diatômica em função do deslocamento atômico durante uma vibração para um oscilador harmônico (linha tracejada) e um oscilador anarmônico (linha contínua).



Fonte: Adaptado de Griffiths e Haseth, 1986.

A diferença de energia para transições entre o estado fundamental ($v_i = 0$) e o primeiro estado excitado ($v_i = 1$) da maioria dos modos vibracionais corresponde à energia da radiação no espectro do infravermelho médio (400 a 4000 cm^{-1}) (DERRICK, 1999). A Figura 18 ilustra a relação entre os níveis de energia vibracional e os níveis de energia rotacional.

Figura 18 – Níveis de transição de energia para transições vibracionais e rotacionais. As transições vibracionais produzem as principais bandas de absorção no IR.

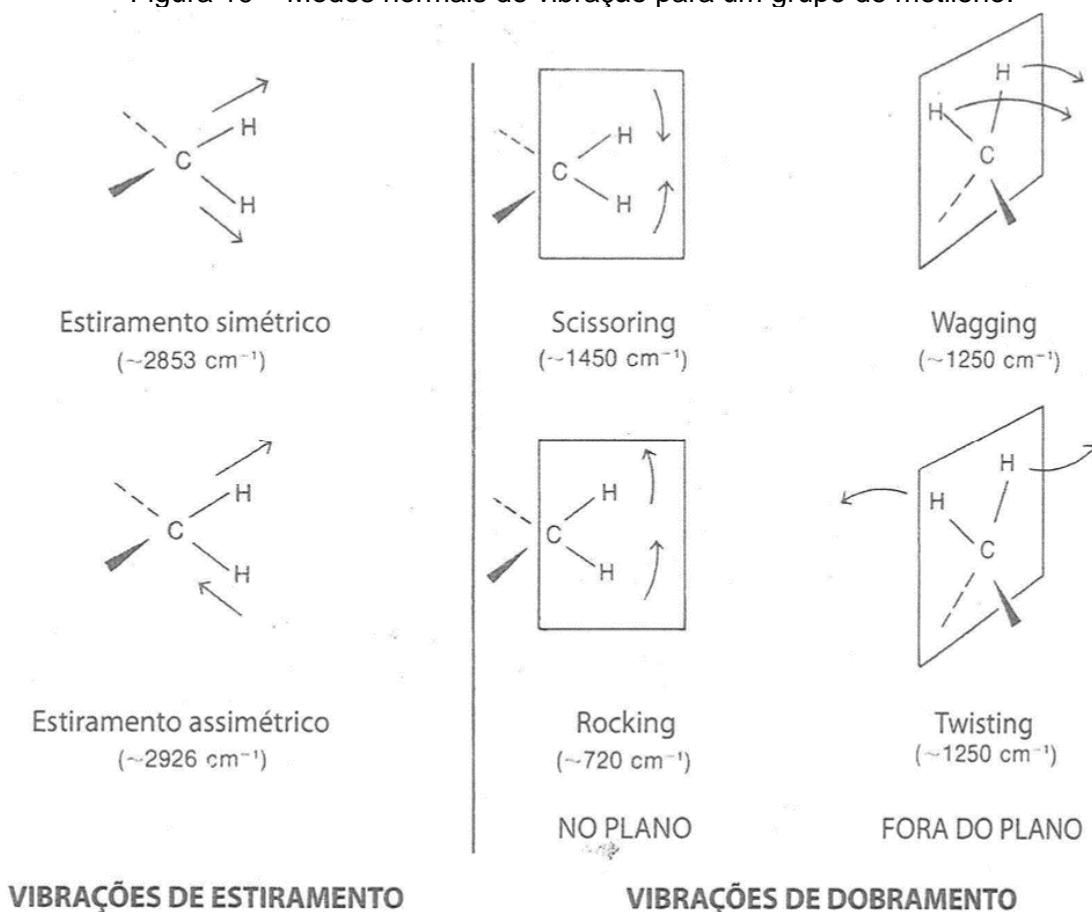


Fonte: Adaptado de Derrick, 1999.

Uma transição fundamental ocorre quando o fóton absorvido aumenta o nível de energia do estado fundamental (E_0) para o primeiro estado excitado (E_1). Um sobretonal ocorre quando a transição abrange dois níveis de transições. A diferença de energia muito pequena entre os níveis rotacionais resulta em bandas rotacionais muito nítidas e próximas em um espectro.

Duas categorias de vibrações podem ser definidas: vibrações de estiramento e vibrações de dobramento. Nas vibrações de estiramento ocorre uma variação na distância interatômica ao longo do eixo que une dois átomos. Já as vibrações angulares englobam quatro tipos: *scissoring* (tesoura), *wagging* (balanço), *rocking* (sacudida) e *twisting* (torção). Essas vibrações são mostradas na Figura 19.

Figura 19 – Modos normais de vibração para um grupo de metileno.



Fonte: Pavia, 2010.

3.5.1 Espectros Infravermelhos e ATR

Dois tipos de interações — absorção e transmissão — são importantes em um experimento típico de infravermelho (IR). Quando a molécula no compartimento da amostra do espectrômetro é exposta a uma fonte de radiação IR contínua, os fótons de unidades de energia discretas que são absorvidos pela molécula não chegam ao detector. O espectro de IR revela esses fótons ausentes, ou absorções, como uma série de bandas de absorção bem definidas, características e reproduzíveis. Os fótons que não são absorvidos pela amostra são transmitidos ao detector praticamente sem alteração (DERRICK, 1999).

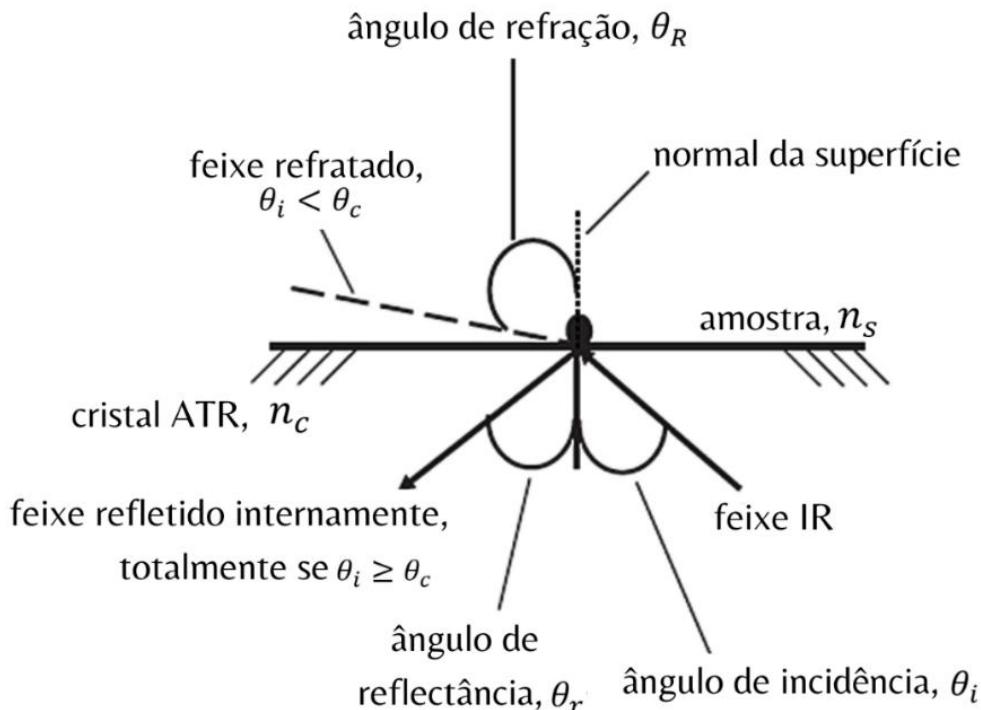
Para um determinado comprimento de onda ou frequência da radiação IR que atinge uma amostra, essas duas interações estão relacionadas inversamente pela seguinte equação:

$$A = \log 1/T \quad (3.20)$$

onde A se refere a absorbância e T se refere a transmitância (%T/100).

Na região MIR, o acessório de Refletância Total Atenuada (Attenuated Total Reflectance – ATR) é bastante utilizado para análise de amostras sólidas. Esse processo é mostrado em detalhe na Figura 20. A figura ilustra um feixe de luz viajando através de um cristal de alto índice de refração n_c , que encontra uma fronteira com uma amostra de índice de refração mais baixo n_s . A linha pontilhada representa a normal da superfície, e o ângulo que o feixe incidente faz com a normal da superfície é o ângulo de incidência, θ_i (SMITH, 2011).

Figura 20 – Os processos ópticos que ocorrem quando um feixe infravermelho em um cristal de alto índice de refração n_c encontra uma amostra de índice de refração mais baixo n_s . A reflexão interna total ocorre quando $n_s < n_c$. e $\theta_i > \theta_c$.



Fonte: Adaptado de Smith, 2011.

O comportamento do feixe infravermelho ao atingir a fronteira entre dois meios depende do ângulo θ_i . Se o ângulo de incidência for pequeno, parte do

feixe será refletida na superfície interna do cristal, e parte do feixe será refratada para fora do cristal em direção à amostra, formando o feixe refratado. O ângulo de refração, denotado por θ_R , é o ângulo que o feixe refratado faz com a normal da superfície. As leis da refração nos dizem que, à medida que θ_i aumenta, θ_R também aumenta.

Em determinado ângulo de incidência, o ângulo de refração se tornará 90° , e o feixe infravermelho não deixará mais o cristal, permanecendo dentro dele. Neste caso, toda a luz será refletida na superfície interna do cristal, originando a reflexão interna total. O ângulo mínimo de incidência em que ocorre a reflexão interna total em um material é chamado de ângulo crítico, θ_c . A reflexão interna total ocorrerá em todos os ângulos de incidência igual ou maiores que θ_c (SMITH, 2011).

O ângulo crítico depende dos índices de refração do cristal e da amostra, e pode ser escrito como

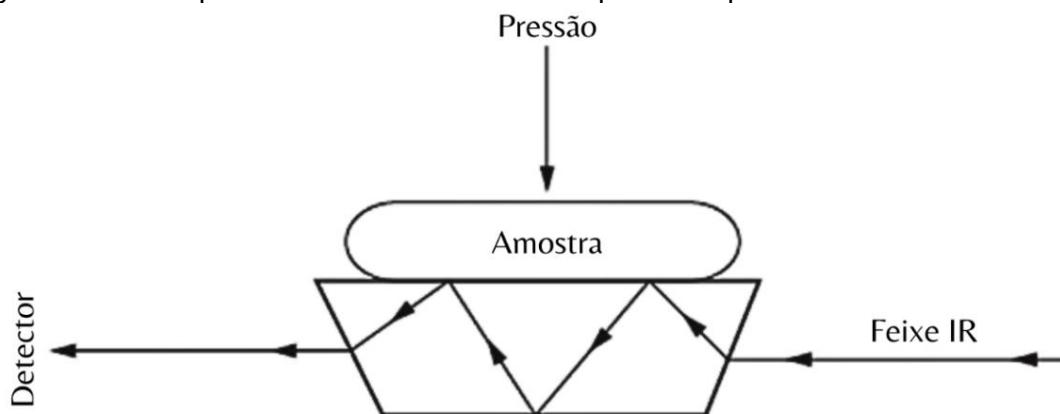
$$\theta_c = \sin^{-1}(n_s/n_c) \quad (3.21)$$

onde θ_c é o ângulo crítico, n_s é o índice de refração da amostra e n_c é o índice de refração do cristal.

Se a amostra for um material orgânico típico com $n = 1,5$ e o cristal for diamante com $n = 2,42$, o ângulo crítico é de $38,3^\circ$. A Equação 3.14 só tem significado físico se $n_s < n_c$, pois o seno de um ângulo não pode ser maior que 1. Isso significa que a reflexão interna total cessa quando $n_s > n_c$ (SMITH, 2011).

Como é necessário garantir o total contato da amostra analisada com o cristal do acessório devido à pequena penetração do feixe na amostra, se faz necessário exercer uma pressão na amostra para garantir o melhor contato possível na interface amostra/cristal (Figura 21).

Figura 21 – Exemplo do uso do cristal ATR com pressão aplicada nas amostras sólidas.



Fonte: Adaptado de Smith, 2011.

A radiação penetrante na amostra, é chamada de onda evanescente. A onda evanescente se projeta para cima da superfície do cristal em menos de um micrômetro a até 10 micrômetros. A intensidade da onda evanescente diminui exponencialmente com a distância acima da superfície do cristal de ATR. A profundidade de penetração (DP) é a profundidade na qual a intensidade da onda evanescente diminui para 36,8% ($= 1/e$, onde e é a base dos logaritmos naturais) de seu valor inicial, ou seja

$$DP = 1 / \left[2\pi W n_c (\sin^2 \theta - n_{sc}^2)^{\frac{1}{2}} \right] \quad (3.22)$$

onde, W é o número de onda, n_c é o índice de refração do cristal de ATR, θ é o ângulo de incidente e $n_{sc} = n_{sample}/n_{cristal}$ (SMITH, 2011).

3. 6 ESPECTROMETRIA GAMA

A espectrometria de raios gama é uma técnica analítica que detecta e mede a radiação gama emitida por materiais, o que permite a identificação e quantificação de radionuclídeos presente nas amostras. Para cerâmicas arqueológicas, se torna uma ferramenta auxiliar para investigar a semelhança da pasta cerâmica de diferentes artefatos com origens distintas, com base nos radionuclídeos identificados (GIL, 2020).

A radiação detectada é emitida por núcleos atômicos em processos de desintegração radioativa. A radioatividade é um processo natural decorrente da liberação de energia através da emissão de partículas ou radiação gama, como mencionado anteriormente. Esse processo só ocorre em um núcleo atômico cuja relação entre o número de prótons e nêutrons seja uma configuração instável, o processo de desintegração modifica a relação próton/nêutron do núcleo levando a configurações estáveis, que são não radioativos (KAPLAN, 1978).

3.6.1 Decaimento Radioativo

A lei de decaimento radioativo foi estabelecida experimentalmente no início do século por Rutherford e Soddy e afirma que a atividade de uma amostra radioativa decai exponencialmente ao longo do tempo (GARCÍA-LEÓN, 2022; LEO, 1994).

Considerando que o processo de decaimento nuclear é governado por uma probabilidade de transição por unidade de tempo, λ , característica da espécie nuclear e que um radionuclídeo pode possuir mais de um modo de decaimento, então λ é a soma das constantes separadas para cada modo. Ou seja,

$$\lambda = \lambda_1 + \lambda_2 + \dots \quad (3.23)$$

O decaimento radioativo é um processo de primeira ordem. A taxa de decaimento é diretamente proporcional ao número de átomos do radionuclídeo presente na fonte, ou seja, a atividade, A , é diretamente proporcional ao número de átomos, N , do nuclídeo presente

$$A = \frac{dN}{dt} = -\lambda N \quad (3.24)$$

onde N é o número de núcleos e λ é a constante de decaimento. Como N é aproximadamente N_A (o número de Avogadro), pode ser considerado grande o suficiente para ser tratado como uma variável contínua (GARCÍA-LEÓN, 2022; KAPLAN, 1978; LEO, 1994).

É interessante notar que λ contém informações sobre os núcleos pai e filho. Na verdade, é uma medida da probabilidade de transição entre dois estados nucleares. Assim, o conhecimento de λ fornece muitas informações sobre a estrutura dos núcleos pai e filho. De fato, λ pode ser calculado com base em um modelo nuclear que pode ser testado comparando os cálculos com sua determinação experimental (GARCÍA-LEÓN, 2022).

Algumas hipóteses sobre λ , de considerável interesse físico, são necessárias:

1. Como λ é uma característica nuclear, não deve ser afetado por agentes externos. Nem a temperatura, nem a pressão, nem mesmo o estado químico em que o átomo que estamos estudando se encontra devem influenciar o valor de λ .
2. Como λ caracteriza uma determinada estrutura nuclear, ele é o mesmo para todos os núcleos da mesma espécie.
3. A constante de decaimento é independente do tempo. A estrutura nuclear que representa λ não muda ao longo do tempo.

Sob essas condições, integrando a equação (3.24) obtemos a forma exponencial:

$$N(t) = N(0)e^{-\lambda t}, \quad (3.25)$$

onde $N(0)$ é o número de núcleos em $t = 0$.

A diminuição exponencial na atividade de uma amostra radioativa é, assim, governada pela constante λ . Na prática, é mais comum usar o inverso de λ ,

$$\tau_m = 1/\lambda, \quad (3.26)$$

que é conhecido como a vida média. Este é o tempo necessário para que a amostra decaia para $1/e$ de sua atividade inicial.

A meia-vida, $T_{1/2}$, é definida como o tempo necessário para que a amostra decaia para metade de sua atividade original. Assim,

$$\frac{1}{2} = e^{-\lambda T_{1/2}}, \quad (3.27)$$

o que implica que

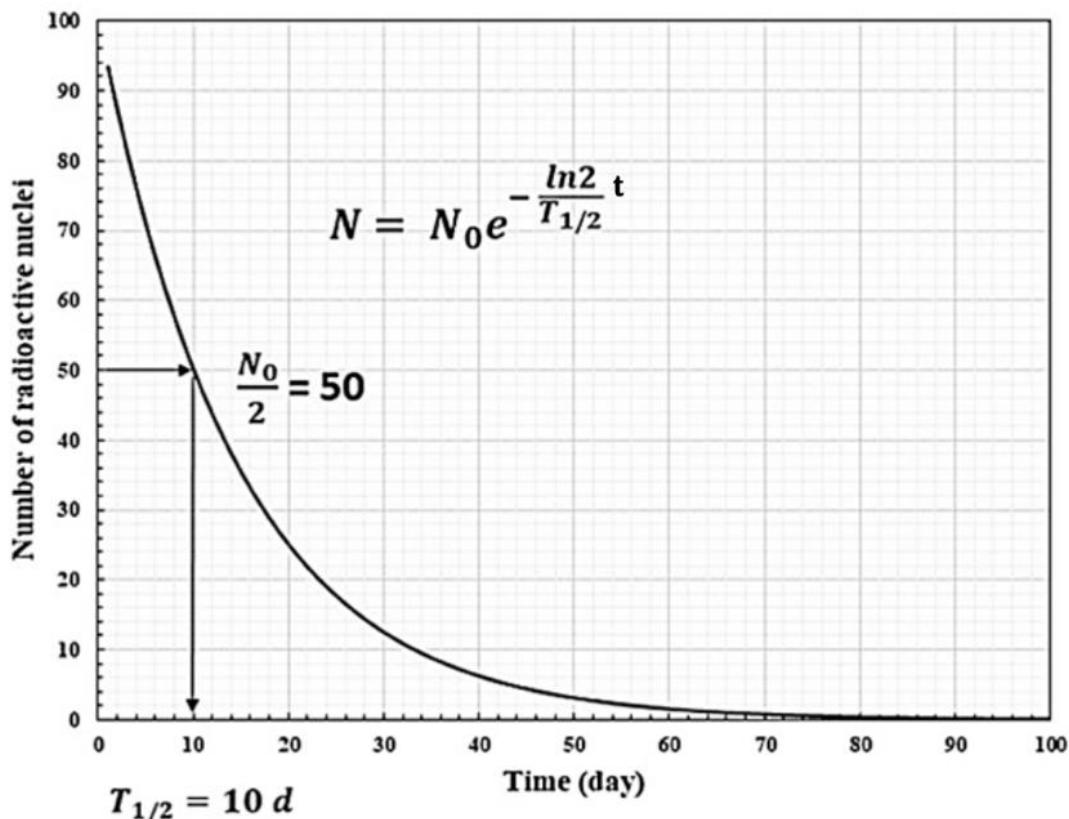
$$T_{1/2} = \frac{1}{\lambda} \ln 2 = \tau_m \ln 2. \quad (3.28)$$

A quantidade de um radionuclídeo em uma amostra pode ser expressa em Becqueréis – numericamente igual à taxa de desintegração, ou seja, o número de desintegrações por segundo. A partir da equação (3.24), temos que

$$A = \frac{dN}{dt} = -\lambda N \rightarrow A = A_0 e^{-\lambda t} \quad (3.29)$$

onde A_0 é a atividade da amostra em $t = 0$. Consequentemente, $T_{1/2}$ (Figura 22) pode ser interpretado como o tempo necessário para diminuir a atividade da amostra pela metade (GARCÍA-LEÓN, 2022; KAPLAN, 1978; LEO, 1994).

Figura 22 – Lei exponencial da atividade com uma representação de meia-vida de 10 dias.



Fonte: García-León, 2022.

3.6.2 Séries Naturais do Decaimento Radioativo

Cada nuclídeo radioativo é um membro de uma de quatro longas cadeias ou séries radioativas. Essas séries são chamadas de séries do urânio, actínio, tório e netúnio.

A série do netúnio não pode ser observada na natureza, pois o elemento possui uma meia-vida inferior à idade da Terra. Portanto, sua presença pode ser verificada apenas de forma artificial.

O urânio e o tório não são estáveis e se desintegram principalmente por emissão de partículas alfa, gerando nuclídeos que, por sua vez, também são radioativos. O urânio natural é composto por três isótopos de longa vida: o ^{238}U , que é o mais abundante, uma proporção menor de ^{235}U e uma proporção ainda menor de ^{234}U , que é o nuclídeo filho da série de decaimento do ^{238}U . Já o tório natural possui um único isótopo, o ^{232}Th . Cada um desses nuclídeos se desintegra em um nuclídeo filho instável, gerando uma série de decaimentos sucessivos até alcançar um dos isótopos estáveis do chumbo. Em circunstâncias normais, em um material natural, a razão $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ será constante, e todos os nuclídeos de cada série estarão em equilíbrio (GARCÍA-LEÓN, 2022; KAPLAN, 1978).

As características das séries estão resumidas na Tabela 3.

Tabela 3 – Séries radioativas.

Número de massa ²	Série	Nuclídeo inicial	Meia-vida (anos)	Nuclídeo final
$4n$	Thorium (Tório)	^{232}Th	1.41×10^{10}	^{208}Pb
$4n + 1$	Neptunium (Netúnio)	^{237}Np	2.14×10^6	^{209}Bi
$4n + 2$	Uranium-Radium (Urânio)	^{238}U	4.51×10^9	^{206}Pb
$4n + 3$	Uranium-Actinium (Actínio)	^{235}U	7.18×10^8	^{207}Pb

Fonte: García-León, 2022.

Além disso, alguns elementos radioativos naturais, como o ^{40}K , podem ser identificados, embora não estejam presentes nas séries radioativas. O ^{40}K possui uma meia-vida de 1.3×10^9 anos e uma abundância isotópica de 0,012%. O ^{40}K decai para ^{40}Ca em 89% dos casos, emitindo uma partícula beta com energia máxima de 1,314 MeV durante o processo. Uma pequena fração dos decaimentos

² As séries radioativas são definidas pelo número de massa de seus componentes. Assim, a família do ^{232}Th é chamada de série $4n$, pois o número de massa (A) dos membros é divisível por 4. A família do ^{238}U é a série $4n + 2$, já que contém núcleos com $A - 2$ divisível por 4. Por fim, na série $4n + 3$, a família do ^{235}U é composta por membros cujo $A - 3$ é divisível por 4.

(1,10%) ocorrem por captura de elétrons, enquanto os 11% restantes se desintegram por emissão de pósitrons, liberando um fóton característico de energia 1460 keV. Como o ^{40}K ocorre em uma proporção constante no K do ambiente natural, ele pode ser usado para estimar a quantidade total de K presente (IAEA, 2003).

As tabelas a seguir descrevem os membros e características das séries naturais. A Tabela 4 apresenta a série do tório, a Tabela 5, a série do urânio, e a Tabela 6 a série do actínio.

Tabela 4 – Série do tório.

Nuclídeo	Tipo de desintegração	Meia-vida	Constante de desintegração (s^{-1})	Energia da partícula (MeV)
$^{90}\text{Th}^{232}$	α	$1,39 \times 10^{10}$ anos	$1,39 \times 10^{-18}$	4,007
$^{88}\text{Ra}^{228}$	β	6,7 anos	$3,28 \times 10^{-9}$	0,04
$^{80}\text{Ac}^{228}$	β	6,13 horas	$3,14 \times 10^{-5}$	2,18
$^{90}\text{Th}^{228}$	α	1,91 anos	$1,15 \times 10^{-8}$	5,423
$^{88}\text{Ra}^{224}$	α	3,64 dias	$2,2 \times 10^{-6}$	5,681
$^{86}\text{Em}^{220}$	α	51,5 segundos	$1,34 \times 10^{-2}$	6,280
$^{84}\text{Po}^{216}$	α, β	0,16 segundos	4,33	6,774
$^{82}\text{Pb}^{212}$	β	10,6 horas	$1,82 \times 10^{-5}$	0,58
$^{85}\text{At}^{216}$	α	3×10^4 anos	$2,3 \times 10^3$	7,79
$^{83}\text{Bi}^{212}$	α, β	60,5 minutos	$1,91 \times 10^{-4}$	$\alpha: 6,086$ $\beta: 2,25$
$^{84}\text{Po}^{212}$	α	3×10^{-7} segundos	$2,3 \times 10^6$	8,780
$^{81}\text{TI}^{208}$	β	3,1 minutos	$3,73 \times 10^{-3}$	1,79
$^{82}\text{Pb}^{208}$	estável			

Fonte: Kaplan, 1978.

Tabela 5 – Série do urânio.

Nuclídeo	Tipo de desintegração	Meia-vida	Constante de desintegração (s^{-1})	Energia da partícula (MeV)
$^{92}\text{U}^{238}$	α	$4,5 \times 10^9$ anos	$4,5 \times 10^{-18}$	4,2
$^{90}\text{Th}^{224}$	β	24,1 dias	$3,33 \times 10^{-7}$	0,19
$^{91}\text{Pa}^{234}$	β	1,18 horas	$9,77 \times 10^{-5}$	2,32
$^{91}\text{Pa}^{234}$	β	6,7 horas	$2,88 \times 10^{-5}$	1,13
$^{92}\text{U}^{234}$	α	$2,5 \times 10^5$ anos	$2,2 \times 10^{-6}$	5,681
$^{90}\text{Th}^{230}$	α	8×10^4 anos	$2,75 \times 10^{-13}$	4,68
$^{88}\text{Ra}^{226}$	α	1620 anos	$1,36 \times 10^{-11}$	4,777
$^{86}\text{Em}^{222}$	α	3,82 dias	$2,1 \times 10^{-6}$	5,486
$^{84}\text{Po}^{218}$	α, β	3,05 minutos	$3,78 \times 10^{-3}$	$\alpha: 5,998$
$^{82}\text{Pb}^{214}$	β	26,8 minutos	$4,31 \times 10^{-4}$	0,7
$^{85}\text{At}^{214}$	α	1,5 – 2 segundos	0,4	6,63
$^{83}\text{Bi}^{208}$	α, β	19,1 minutos	$5,86 \times 10^{-4}$	$\alpha: 5,51$ $\beta: 3,17$
$^{84}\text{Po}^{214}$	α	$1,64 \times 10^{-4}$ segundos	$4,23 \times 10^3$	7,683
$^{81}\text{TI}^{210}$	β	1,32 minutos	$8,75 \times 10^{-4}$	1,9
$^{82}\text{Pb}^{210}$	β	19,4 anos	$1,13 \times 10^{-9}$	0,017
$^{83}\text{Bi}^{210}$	β	5 dias	$1,6 \times 10^{-6}$	1,155
$^{84}\text{Po}^{214}$	α	138,3 dias	$5,8 \times 10^{-8}$	5,3
$^{81}\text{TI}^{210}$	β	4,2 dias	$2,75 \times 10^{-3}$	1,51
$^{82}\text{Pb}^{206}$	estável			

Fonte: Kaplan, 1978.

Tabela 6 – Série do actínio.

Nuclídeo	Tipo de desintegração	Meia-vida	Constante de desintegração (s^{-1})	Energia da partícula (MeV)
$^{92}\text{U}^{235}$	α	$7,1 \times 10^8$ anos	$3,09 \times 10^{-17}$	4,559
$^{90}\text{Th}^{231}$	β	25,6 horas	$7,51 \times 10^{-6}$	0,300
$^{91}\text{Pa}^{231}$	α	$3,43 \times 10^4$ anos	$6,4 \times 10^{-13}$	5,046
$^{89}\text{Ac}^{227}$	α, β	21,6 anos	$1,02 \times 10^{-9}$	$\alpha: 4,94$ $\beta: 0,046$
$^{90}\text{Th}^{227}$	α	18,17 dias	$4,41 \times 10^{-7}$	6,03
$^{87}\text{Fr}^{223}$	α, β	822 minutos	$5,25 \times 10^{-4}$	$\alpha: 5,34$ $\beta: 1,2$
$^{88}\text{Ra}^{223}$	α	11,68 dias	$6,87 \times 10^{-7}$	5,864
$^{85}\text{At}^{219}$	α, β	0,9 minutos	$1,26 \times 10^{-2}$	$\alpha: 6,27$
$^{86}\text{Em}^{219}$	α	3,92 segundos	0,177	6,81
$^{83}\text{Bi}^{215}$	α, β	8 minutos	$1,44 \times 10^{-3}$	
$^{84}\text{Po}^{215}$	α, β	$1,83 \times 10^{-3}$ segundos	$3,79 \times 10^2$	$\alpha: 7,37$
$^{82}\text{Pb}^{211}$	β	36,1 minutos	$3,2 \times 10^{-4}$	1,39
$^{85}\text{At}^{215}$	α	10^{-4} segundos	7×10^3	8
$^{83}\text{Bi}^{211}$	α, β	2,15 min	$5,28 \times 10^{-3}$	$\alpha: 6,617$
$^{84}\text{Po}^{211}$	α	0,52 segundos	1,33	7,442
$^{81}\text{TI}^{207}$	β	4,9 minutos	$2,41 \times 10^{-3}$	1,44
$^{82}\text{Pb}^{207}$	estável			

Fonte: Kaplan, 1978.

As meias-vidas de todos os nuclídeos filhos são mais curtas do que a do núcleo pai e, consequentemente, menores que a idade da Terra. No entanto, os radionuclídeos ainda podem ser encontrados na natureza, uma vez que são continuamente gerados pela desintegração do núcleo da série pai.

3.6.3 Cálculo da Atividade e Concentração dos Radioisótopos

As informações obtidas por espectrometria gama permitem calcular a atividade e as concentrações dos radionuclídeos presentes em uma amostra. Para determinar a atividade de um radionuclídeo específico, é necessário levar em conta vários fatores, como a massa da amostra e a eficiência do detector (IAEA, 1989).

A atividade pode ser calculada pela equação:

$$A = \frac{N_L}{\varepsilon P_\gamma m t} \quad (3.30)$$

onde

- A é a atividade do isótopo, em Bq/kg;
- P_γ é a probabilidade de o isótopo decair emitindo um raio gama;
- ε representa a eficiência absoluta de detecção para a energia de interesse;
- N_L é o número de contagens líquidas obtida na linha referente a energia do radioisótopo de interesse descontando a radiação de fundo;
- m a massa da amostra em kg; e
- t o tempo de medida em s.

Assumindo que a série de decaimento esteja em equilíbrio radioativo, é possível determinar a atividade de um radionuclídeo a partir da atividade de seus núcleos filhos. Dessa forma, as atividades calculadas dos radionuclídeos podem corresponder a atividade do radionuclídeo pai da série (IAEA, 1989).

Além disso, o limite mínimo de detecção (LLD) e a atividade mínima detectável (MDA) são grandezas importantes. O LLD expressa a mínima contagem líquida que é necessária para que se possa afirmar que o radionuclídeo está presente na amostra. O LLD é expresso em contagens e pode ser obtido pela equação:

$$LLD = 4,66\sqrt{F_c} \quad (3.31)$$

onde F_c é a contagem do fundo na região da linha gama que se deseja medir.

A atividade mínima detectável (MDA) é obtida substituindo o valor calculado para o LLD na equação 3.30, ou seja,

$$MDA = \frac{LLD}{\varepsilon P_\gamma mt} \rightarrow \frac{4,66\sqrt{F_c}}{\varepsilon P_\gamma mt} \quad (3.32)$$

Como o LLD é dado em contagens, a MDA será em Bq/kg. Essa grandeza depende da energia da radiação, geometria de contagem, blindagem do sistema, tempo de medida e das características físicas da amostra.

Para o cálculo de concentrações dos radionuclídeos são utilizados valores de conversão como os apresentados na Tabela 7.

Tabela 7 – Conversão de atividade e concentração de radionuclídeos.

Concentração	Atividade (Bq/kg)	Radionuclídeo
1%K	313	^{40}K
1 ppm U	12,35	^{238}U
1 ppm Th	4,06	^{232}Th

Fonte: IAEA, 2003.

As concentrações são expressas em percentagem para o potássio (%K), e em partes por milhão (ppm) para urânio e tório. Assim, a partir das atividades calculadas, é possível converter e determinar as concentrações dos radionuclídeos de interesse.

3.7 ANÁLISE ESTATÍSTICA MULTIVARIADA EXPLORATÓRIA

A análise estatística multivariada é qualquer análise de dados que possua mais de duas variáveis. Nesse método o pesquisador busca estruturar esses dados para entender o fenômeno observado (HAIR, 2005) e quando aplicada à análise espectroscópica possibilita diversas melhorias, como a maior precisão dos resultados, modelagem na presença de interferentes e a possibilidade de extrair informações que não estão explícitas. Em química, esse tipo de análise é conhecido como quimiometria, que se define como o uso de ferramentas estatísticas e matemáticas para analisar dados químicos multivariados (FERREIRA, 2015).

Esta seção apresenta a fundamentação teórica das técnicas de análise multivariada utilizadas no desenvolvimento desse estudo, as técnicas utilizadas foram Análise de Componentes Principais – PCA – e Análise de Agrupamento Hierárquico – HCA.

3.7.1 Organização e Pré-processamento de Dados

Na análise multivariada, é necessário organizar as informações de forma adequada. Além disso, para reduzir variações indesejáveis, sugere-se o uso de pré-tratamento e/ou pré-processamento desses dados.

Os dados devem ser organizados em um arranjo ordenado de linhas e colunas que dão origem a uma matriz \mathbf{X} ($n \times m$), por exemplo

$$\mathbf{X} = \begin{pmatrix} X_{11} & X_{12} & \cdots & X_{1m} \\ X_{21} & X_{22} & \cdots & X_{2m} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ X_{n1} & X_{n2} & \cdots & X_{nm} \end{pmatrix}$$

onde cada coluna se refere a uma variável e cada linha se refere a uma amostra. Para o caso das técnicas utilizadas nesse trabalho como EDXRF, FTIR,

XRD e espectrometria gama as colunas representam os canais do espectro, difratograma ou intensidades dos elementos.

O pré-processamento de dados é um procedimento de rotina importante para a análise de dados e é aplicado nas colunas da matriz de dados, ou seja, são pré-processamentos aplicados nas variáveis (FERREIRA, 2015). Nesse trabalho foram utilizados dois tipos de pré-processamentos:

- Centragem de dados na média para os casos de EDXRF, FTIR, e espectrometria gama na análise de espectros, e em XRD na análise de difratogramas.
- Autoescalamento para o caso do uso das intensidades dos elementos obtidos com a técnica de EDXRF.

Centragem de dados na média é o pré-processamento mais comum em dados espectrais, especialmente em EDXRF (BORTOLETO *et al.* 2007; NOGUEIRA *et al.*, 2019; AIDENE *et al.*, 2020; SANTOS *et al.*, 2020;). Esse pré-processamento evita que os pontos mais distantes do centro dos dados exerçam uma influência maior que os pontos mais próximos. Isso é realizado subtraindo o valor médio de cada variável dos dados, resultando em uma translação dos eixos para o valor médio de cada variável. Com isso, a estrutura dos dados permanece preservada. Portanto, a centragem na média visa destacar a variação significativa entre as amostras (BRO; SMILDE, 2003; FERREIRA, 2015).

Para centrar os dados na média calcula-se o valor médio das colunas da matriz de dados e em seguida esse valor é subtraído de cada um dos valores da respectiva coluna, ou seja

$$x_{ij(cm)} = x_{ij} - \bar{x}_j \quad \text{onde } \bar{x}_j = \frac{1}{I} \sum_{i=1}^I x_{ij}. \quad (3.33)$$

O autoescalamento, por sua vez, subtrai de cada elemento de uma coluna da matriz de dados o valor médio da respectiva coluna e, em seguida, divide o resultado pelo desvio-padrão dessa coluna. Ou seja,

$$x_{ij(a)} = \frac{x_{ij} - \bar{x}_j}{s_j}. \quad (3.34)$$

Em resumo, cada coluna da matriz de dados é centrada na média e escalada pelo desvio padrão (FERREIRA, 2015).

O algoritmo Savitzky-Golay é um dos métodos mais comuns para alisamento dos dados, sendo eficaz no aumento da razão sinal/ruído. Este método baseia-se no ajuste de polinômios em pequenas janelas de dados (ZIMMERMANN; KOHLER, 2013; FERREIRA, 2015).

Em técnicas espectroscópicas como o FTIR, os efeitos da linha de base podem ocorrer deixando o sinal com um deslocamento vertical constante ou uma inclinação da linha de base. Esses problemas podem ser corrigidos por meio da aplicação das derivadas no sinal de entrada (ENGEL et al., 2013; FERREIRA, 2015). A primeira derivada é eficiente para eliminar o deslocamento constante da linha de base, enquanto a segunda derivada corrige tanto o deslocamento constante quanto a inclinação da linha de base. Geralmente, o algoritmo de Savitzky-Golay é utilizado para calcular as derivadas dos polinômios ajustados, visto que a derivação pode reduzir a relação sinal/ruído (SAVITZKY; GOLAY, 1964; RINNAN et al., 2009). Nesse estudo, Savitzky-Golay foi aplicado na técnica de FTIR.

3.7.2 Análise de Componentes Principais (PCA)

A análise dos componentes principais (PCA – do inglês *Principal Component Analysis*) é uma técnica de análise multivariada que pode ser usada para analisar inter-relações entre um grande número de variáveis e explicar essas variáveis em termos de suas dimensões inerentes (componentes).

O objetivo é encontrar um meio de condensar a informação contida em várias variáveis originais em um conjunto menor de variáveis estatísticas com uma perda mínima de informação, ou seja, se reduz o número de variáveis a serem analisadas, por meio do descarte de componentes que tenham uma variância pequena, estudando apenas aquelas com variância maior. Assim, um conjunto de

dados relativos com **a** variáveis observadas, é resumido em um outro conjunto de **b** variáveis artificiais que explique a maior parte da variabilidade apresentada pelas variáveis originais, esperando-se que $b < a$ (LYRA *et al.*, 2010).

A análise de componentes principais é amplamente utilizada para investigar a estrutura da composição química nos dados. Na ausência de outras informações, ela permite investigar se os conjuntos de artefatos arqueológicos se agrupam ou não em um gráfico de componentes com base apenas nos dados químicos, além de ajudar a identificar grupos quimicamente distintos, sugeridos pela análise de cluster. A maioria das inúmeras aplicações de PCA na arqueometria se enquadra em uma dessas categorias.

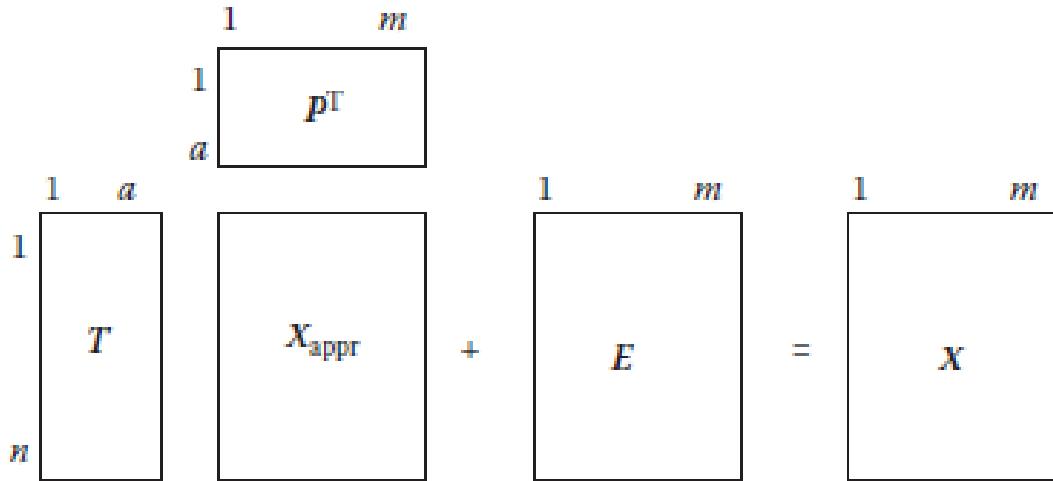
As componentes principais apresentam propriedades importantes: cada componente principal é uma combinação linear de todas as variáveis originais, são independentes entre si e estimados com o propósito de reter, em ordem de estimação, o máximo de informação, em termos da variância total contida nos dados.

Matematicamente, o procedimento da análise de componentes principais pode ser descrito como a decomposição da matriz \mathbf{X} ($n \times m$) em duas matrizes, uma de *scores* \mathbf{T} e a matriz ortonormal de *loadings* \mathbf{P} , de tal maneira que

$$\mathbf{X} = \mathbf{TP}^t \quad (3.35)$$

onde os *scores* expressam as relações entre as amostras e os *loadings* indicam as relações entre as variáveis. A matriz \mathbf{X} pode ser reconstruída com a matriz de scores \mathbf{T} e normalmente apenas algumas PC's são usadas, correspondendo à estrutura principal dos dados, como mostra a Figura 23. Isso resulta em uma matriz \mathbf{X} aproximada com ruído reduzido. Se todas as PC's possíveis fossem usadas, a matriz de erro residual \mathbf{E} seria zero (FERREIRA, 2015).

Figura 23 – Reconstrução aproximada \mathbf{X}_{apr} , da matriz \mathbf{X} , utilizando a matriz de scores \mathbf{T} e de loadings \mathbf{P} , sendo \mathbf{E} a matriz de erro residual.



Fonte: Ferreira, 2015.

Ou melhor,

$$\mathbf{X}_{apr} = \mathbf{TP}^t \quad \rightarrow \quad \mathbf{X} = \mathbf{TP}^t + \mathbf{E} \quad \text{onde } \mathbf{E} = \mathbf{X} - \mathbf{X}_{apr} \quad (3.36)$$

3.7.3 Análise de Agrupamentos por Métodos Hierárquicos (HCA)

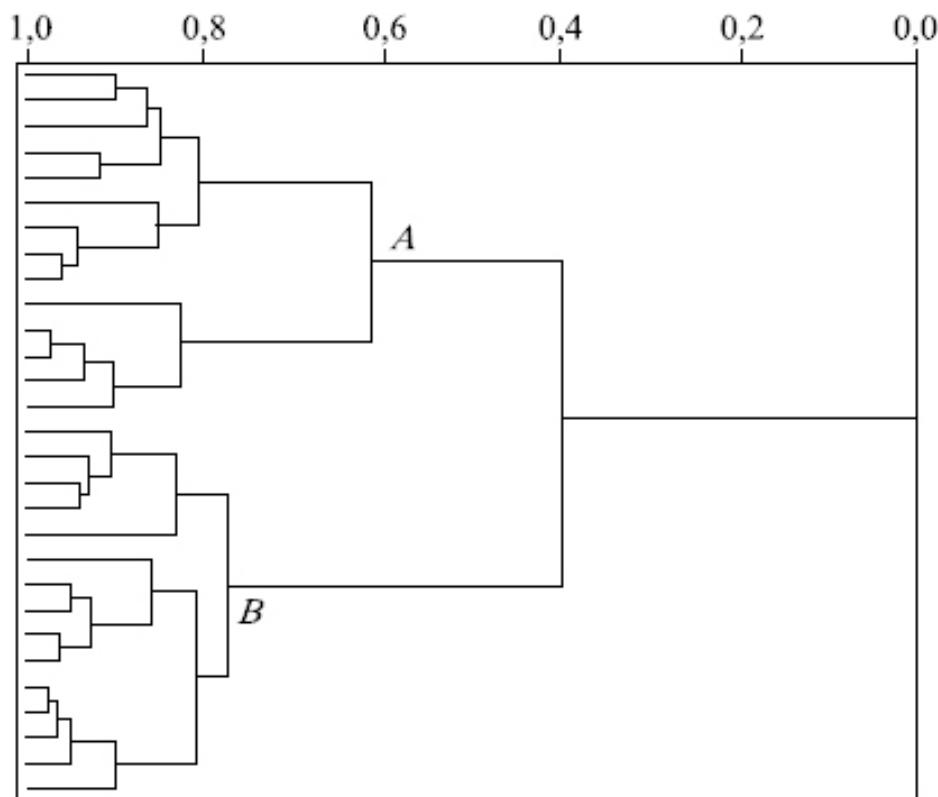
A análise de agrupamentos por métodos hierárquicos teve sua origem na taxonomia numérica e é um método eficaz de reconhecimento de padrões entre amostras com base em seu perfil multivariado. O HCA é particularmente útil para reduzir a dimensionalidade de grande conjunto de dados, permitindo que amostras sejam agrupadas de acordo com comportamento semelhante ou com comportamento anômalo em um conjunto de dados. De modo geral, a finalidade principal é organizar as amostras de forma que aquelas que pertencem ao mesmo grupo sejam mais parecidas entre si do que as amostras do outro grupo, maximizando a homogeneidade interna dos grupos e a heterogeneidade entre eles (MINGOTI, 2005; HAIR, 2005; FERREIRA, 2015).

O HCA é um processo de agrupamento hierárquico de dados que pode ser representado graficamente em um esquema bidimensional e são

apresentados na forma de árvore hierárquica, chamada de dendrograma. Esse gráfico ilustra a estrutura hierárquica dos dados, onde o comprimento dos ramos da árvore reflete o grau de similaridade entre os objetos. A similaridade entre os grupos é calculada por meio da distância euclidiana, e a conexão entre eles é realizada utilizando o método do vizinho mais próximo (MINGOTI, 2005; FERREIRA, 2015).

Como é uma técnica aglomerativa (podendo ser também divisiva), assume-se a priori que cada objeto representa um grupo separado. Como as amostras próximas entre si são semelhantes em relação às variáveis consideradas, a maneira de determinar o quanto o objeto é semelhante a outro é através da distância do ramo entre eles, como observado na Figura 24 (FERREIRA, 2015).

Figura 24 – Exemplo de um dendrograma formado por grupos distintos e compactos.



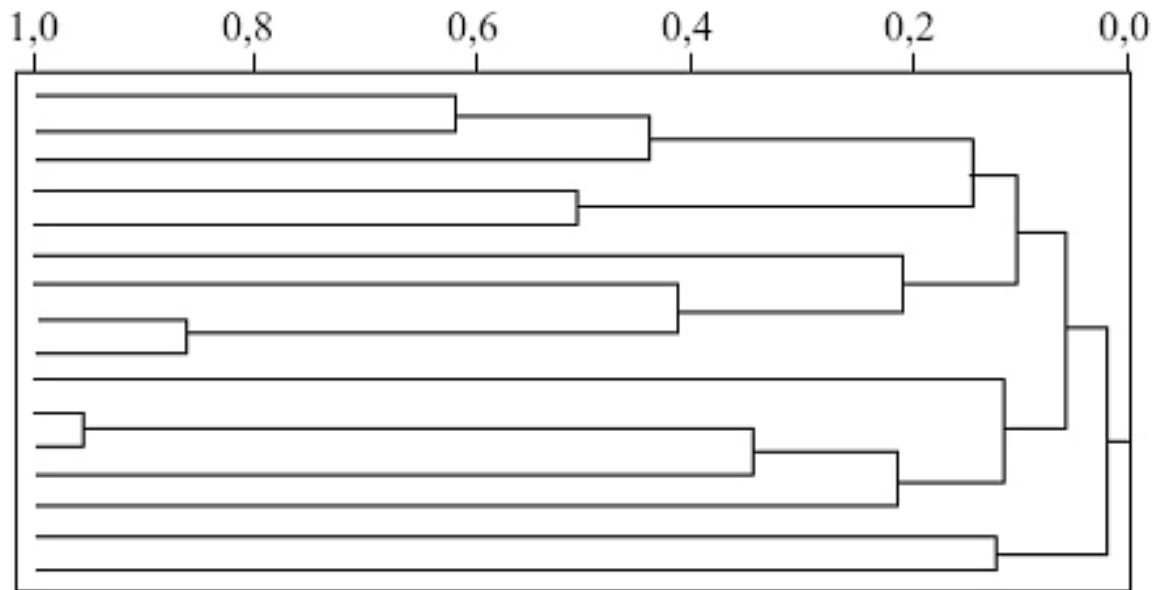
Fonte: Ferreira, 2015.

Na Figura 24, vemos que o grupo de objetos têm ramos pequenos nos galhos mais distantes da árvore. O tronco longo que une A e B indica que eles estão distantes entre si e o grupo B é mais compacto que o grupo A, que se divide em dois subgrupos mais compactos (FERREIRA, 2015).

Já na Figura 25, os ramos são longos, indicando que esse agrupamento não é efetivo e que todas as amostras são basicamente dissimilares

entre si e encontram-se espalhadas em todo o espaço multidimensional (FERREIRA, 2015).

Figura 25 – Dendrograma com ramos muito longos e que não formam grupos distintos.



Fonte: Ferreira, 2015.

Para realizar agrupamentos hierárquicos, um dos métodos comuns utilizados no HCA é o método de Ward. Esse método baseia-se na soma dos quadrados das diferenças entre as distâncias das variáveis dentro de cada grupo, buscando combinar grupos de maneira a minimizar a soma das variáveis dentro de cada um. O método de Ward é aglomerativo, ou seja, inicia-se com cada observação sendo tratada como um grupo isolado e, em seguida, os grupos são fundidos sucessivamente para formar uma hierarquia de agrupamentos. Essa hierarquia é representada graficamente por meio do dendrograma (GRANATO *et al.*, 2017).

4. REVISÃO DA LITERATURA

Artefatos cerâmicos são características de expressão artística de uma civilização e por isso é amplamente utilizado por pesquisadores como indicadores de identidade social e intercâmbio comercial entre comunidades. Esses artefatos se tornam uma fonte crucial de informação de civilizações das quais não se tem registros escritos disponíveis. O objetivo principal da aplicação das ciências físicas ao estudo de cerâmicas é contribuir para a reconstrução de seu ciclo de vida desde a produção até a distribuição e uso, e, em seguida, ajudar na interpretação desse ciclo de vida reconstruído em termos do comportamento das pessoas envolvidas e tecnologias empregadas.

Alguns dos desafios para conduzir análises em artefatos incluem a possibilidade de que o trabalho pode exigir a destruição parcial da amostra, por isso é dada preferência a técnicas não destrutivas que deixam o patrimônio cultural intacto (DONAIS, 2018). Devido à característica não destrutiva da análise de fluorescência de raios X, a técnica encontrou utilidade especial no campo da arqueometria (JENKINS, 1995). Estudos de proveniência tentam estabelecer, com base em sua composição química se a cerâmica foi produzida localmente ou obtida pelas redes de comércio, e se possível, identificar o centro de produção e/ou a fonte das matérias-primas usadas (TITE, 2008).

Em alguns casos de análise de proveniência, a fluorescência de raios X é suficiente para o estudo, como mostra Araujo *et al.* (2023), onde empregaram a técnica de EDXRF associada a análise multivariada exploratória (HCA e PCA) para o estudo de proveniência de um conjunto de cerâmicas artesanais encontradas em senzalas na fazenda do Colégio dos Jesuítas e na Fazenda de São Bento, em Campos dos Goytacazes, no Rio de Janeiro - Brasil. Foram estudados 15 fragmentos cerâmicos de 18 amostras de fontes de argila para o estudo de proveniência, contudo, os resultados indicaram que não foram utilizadas as fontes de argilas estudadas para a manufatura desses artefatos. Além disso, as análises mostraram que os fragmentos das duas fazendas são semelhantes entre si, indicando uma fonte de matéria prima em comum entre esses locais.

Blonski, Appoloni e Parellada (2023) utilizaram um equipamento portátil de EDXRF para realizar medidas *in situ* de uma seleção de objetos

arqueológicos que pertencem ao acervo do Museu Paranaense, no Paraná, Brasil. Foram medidos e analisados um conjunto de 37 objetos, dentre eles 19 peças cerâmicas e os elementos Si, K, Ca, Ti, Mn, Fe, Cu, Co, Zn, Rb, Sr, Y e Zr foram medidos nas peças cerâmicas selecionadas para comparar as pastas, engobes e tintas da decoração superficial. Neste artigo, a análise de dados determinou os elementos-chave dos pigmentos presentes na decoração, especialmente na pintura e no engobe, sendo Fe para a pintura vermelha e Mn para a pintura preta, indicando o uso de matérias-primas ricas em óxidos desses elementos em diversos períodos de tempo

Liritzis *et al.* (2020) estudaram um conjunto de 142 cerâmicas do final do período Heládico em Kastrouli, na Grécia, e 8 briquetes de amostras de fontes locais de argilas com fluorescência de raios X portátil (p-XRF). Os resultados obtidos confirmaram a evidência de produção local das cerâmicas estudadas através das fontes locais de argila.

Michałowski *et al.* (2020) estudaram um conjunto de 100 fragmentos cerâmicos arqueológicos de dois sítios localizados nos campos da vila de Grabkowo em uma região chamada Kuyavia, na Polônia. As cerâmicas são datadas da Idade do Ferro pré-romana e representam duas culturas e tradições diferentes na produção de cerâmica. Esse estudo analisou as semelhanças e diferenças entre a composição química com espectrômetro portátil de fluorescência de raios X. Os resultados mostraram a separação de duas culturas, coincidindo com os resultados obtidos pelos métodos arqueológicos.

Eslami *et al.* (2020) estudaram um conjunto de cerâmicas do sítio iraniano Tol-e Kamin, abrangendo desde o período pré-histórico até o período Neoelamita, esse estudo teve o objetivo de estudar a variabilidade geoquímica do conjunto de cerâmica. Os resultados da análise de PCA distinguiram com sucesso a composição geoquímica das cerâmicas desde a Idade do Cobre até o período da Nova Elamita na Bacia do Rio Kur, detectando uma grande mudança no uso de diferentes fontes de argila entre esses períodos, enfatizando a importância dos estudos de proveniência para tratar questões de comércio e troca no sudeste do Irã.

Loponte *et al.* (2019) estudaram a composição mineralógica de cerâmicas arqueológicas do Holoceno tardio produzidas por populações de caçadores-coletores e horticultores na parte baixa da bacia do Paraná. O estudo foi feito utilizando EDXRF com o auxílio da análise por componentes principais e

concluiu-se que as cerâmicas eram de fabricação local e que há diferença entre as cerâmicas dos caçadores-coletores e dos horticultores.

Contudo, para outras questões serem respondidas, se faz necessário o uso de múltiplas técnicas analíticas devido à complexidade da pasta cerâmica dos artefatos. A composição mineralógica da cerâmica arqueológica é extremamente complexa e está intimamente relacionada à matéria-prima utilizada e às condições de queima, como atmosfera e temperatura, sendo uma fonte de informação tanto sobre a origem quanto sobre a tecnologia de fabricação desses artefatos. Muitos estudos que investigam a composição mineralógica, temperatura e atmosfera de queima utilizam uma abordagem combinada de duas ou mais metodologias. Espectroscopia de Transformada de Fourier no infravermelho e difração de raios X estão entre as técnicas mais utilizadas associadas a técnicas de análise de composição química elementar.

He et al. (2024) empregaram as técnicas de XRD, FTIR, fluorescência de raios X e microscopia óptica para analisar cinco amostras de fragmentos de cerâmicas da dinastia Han, no sítio funerário de Daqu em Pequim. A análise mineralógica revelou quartzo e feldspato como os componentes predominantes, com constituintes menores, como clorita e caulinita. Os resultados indicam que toda a cerâmica no sítio funerário de Daqu utilizou matérias-primas e técnicas semelhantes, e as delicadas torres de cerâmica policromada de diferentes túmulos provavelmente originaram-se da mesma oficina local. As diferenças nos componentes secundários, incluindo a ausência de clorita, caulinita, montmorilonita e calcita, foram atribuídas a variações na temperatura de queima.

Bruni et al. (2023) empregaram as técnicas de XRD, FTIR e análise petrográfica em um conjunto de cerâmicas etruscas da Tarquinia, Viterbo – Itália. Os minerais encontrados foram albita, analcita, anortita, calcita, diopsita, hematita, gehlenita, muscovita e quartzo com diferentes distribuições entre os fragmentos cerâmicos, indicando diferentes temperaturas de queima.

Tanhanuch et al. (2023) empregaram microscopia eletrônica de varredura (MEV), XRD, FTIR, microscopia óptica e microscopia tomográfica de raios X (microCT) para estudar um conjunto de vasos pretos com design de corda do período Pré-Metal (aprox. 3000-1000 a.C). O conjunto de amostras investigados foram encontradas no sítio arqueológico de Ban Chiang, na Tailandia e os resultados foram comparados com amostras da Idade do Bronze da mesma região. Foram encontrados

quartzo, feldspatos e mulita resultando em uma provável temperatura de queima mais alta que 1077°C. Os resultados mostram uma diferença significativa com a cerâmica da idade do Bronze, indicando uma temperatura de queima mais alta, maior porosidade, maior teor de quartzo e menor teor de filossilicatos e a presença de mulita.

Longoni *et al.* (2023) estudam um conjunto de cerâmicas etrusca, caracterizadas por serem inteiramente pretas, tanto na superfície quanto no corpo. Esse conjunto de cerâmicas foram encontradas em escavações da cidade etrusca de Tarquinia (Viterbo, Itália) e foram analisadas através de espectroscopia de absorção atômica por chama (FAAS), FTIR e espectroscopia de reflexão no infravermelho próximo (NIR) com análise multivariada (PCA e HCA). A análise química elementar associado ao PCA mostrou a distinção entre dois grupos principais de amostras e os resultados são consistentes com os relatos da literatura para a procedência de *buccheros* encontrados nas tumbas das necrópoles de Tarquinia. A semelhança entre as amostras de *bucchero* da cidade e das necrópoles se refere à distribuição cronológica de materiais locais e importados. Com a técnica de FTIR e NIR foi possível supor uma temperatura de queima abaixo de 800°C devido à presença das bandas de calcita nos espectros de FTIR. Esse resultado é consistente com os experimentos de queima relatados na literatura que demonstraram que uma cor preta ou preto-cinza homogênea semelhante à do *bucchero* só poderia ser obtida em uma atmosfera redutora a temperaturas não superiores a 750–800°C. Com base nos espectros de NIR, também foi possível estabelecer que a cor preta ou cinza era principalmente devida ao carbono elementar.

Ikeoka *et al.* (2022) aplicam cinco métodos analíticos para analisar fragmentos de cerâmicas escavados nos sítios arqueológicos do Sambaqui do Bacanga (SB), Sambaqui da Panaquatira (SP) e Rabo de Porco (RP), assim como amostras de fontes de argila, localizados na costa da Amazônia brasileira. Os métodos analíticos empregados neste estudo foram EDXRF, PIXE, espectroscopia Mössbauer, XRD e radiografia computadorizada. Concluiu-se por meio das análises de Espectroscopia Mössbauer e XRD que a faixa de temperatura de queima utilizada nas cerâmicas foi de 750–900°C, realizada em um ambiente oxidante. A análise multivariada dividiu os sítios em dois grupos: o primeiro grupo foi composto por amostras de SB e SP, e o segundo por amostras de RP, indicando que diferentes grupos foram fabricados com diferentes argilas. O resultado da análise de cluster indica que a argila usada na fabricação dos fragmentos do sítio RP provinha da

margem do rio Bacanga. As estruturas internas dos fragmentos de cerâmica, observadas por radiografia computadorizada, revelaram a presença de vários tamanhos e tipos de temperos nos fragmentos, mostrando diferentes tecnologias de produção.

Gomathy *et al.* (2021) empregou diferentes técnicas analíticas para estudar três fragmentos de cerâmicas arqueológicas descobertas no sítio arqueológico Kundureddiyur, em Tamil Nadu, Índia. As características mineralógicas das amostras foram analisadas utilizando técnicas espectroscópicas como FTIR, XRD, Espectroscopia de Dispersão de Energia (EDS) e Análise Térmica Diferencial Termogravimétrica (TG-DTA). Os resultados indicaram quartzo, calcita, caulinita, magnetita e hematita indicando uma temperatura de queima de até 900°C com atmosfera oxidante e redutora. A análise da composição elementar das amostras revela que foram usados diferentes tipos de argilas para a manufatura desses artefatos.

Szabo *et al.* (2021) analisaram um conjunto de dez cerâmicas do tipo Precucuteni e amostras de argilas de sítio Alba Iulia-*Lumea Nouă*, na Transilvânia, com o objetivo de identificar a procedência, sendo ela de origem local ou importada. Nesse estudo utilizaram as técnicas de microscopia óptica (OM), microscopia eletrônica de varredura de emissão de campo acoplada à espectrometria de raios X por dispersão de energia (FE-SEM-EDS), FTIR com ATR (ATR-FTIR) acoplado e espectroscopia Raman. A análise de componentes principais foi utilizada para identificar a similaridade entre os fragmentos cerâmicos e as argilas com exceção de uma amostra. O uso de queima redutora e da técnica de topo preto é um argumento adicional que indica a produção local para as cerâmicas estudadas neste artigo. A técnica de FTIR identifica o uso de atmosfera oxidante e redutora com três grupos de temperaturas: 800-850°C, 600-800°C e 500-600°C.

Tarhan, Işık e Söğüt (2021) empregaram ATR-FTIR com auxílio de quimiometria para avaliar as condições de queima de 55 amostras de fragmentos escavados na antiga cidade de Stratonikeia, Turquia. Foi determinado que os minerais de estrutura pseudoamorfa de meta-esmectita, quartzo, muscovita, gehlenita e gesso eram as principais fases nas amostras de fragmentos queimadas em condições atmosféricas oxidantes. Os resultados obtidos indicam que a temperatura de queima foi de cerca de 800–950°C e 600–800°C para diferentes grupos de amostras identificados pelo PCA.

Annamalai, Ravisankar e Chandrasekaran (2020) estudaram a composição química e mineralógica de 7 cerâmicas de diferentes estilos de Porunthal, em Tamil Nadu, na Índia. As técnicas utilizadas foram FTIR, XRD, análise termogravimétrica-termogravimetria derivada (TGA-DTG) e microscopia eletrônica de varredura acoplada com espectrômetro por dispersão de energia (MEV-EDS). Os dados obtidos mostraram quartzo, feldspato e óxidos de ferro como magnetita e hematita. A análise de FTIR indicou uma temperatura de queima acima de 650°C, e os resultados coincidiram bem com as análises de XRD, TGA-DTG e SEM-EDS realizados nas amostras. Os resultados de todas as características espectroscópicas técnicas confirmaram que todas as amostras foram fabricadas pelos artesãos locais com as mesmas matérias-primas e que foram feitos com a mesma temperatura.

Papakosta, Lopez-Costas e Isaksson (2020) utilizaram uma combinação de FTIR, XRD e pXRF para analisar a composição química e mineralógica de um conjunto de cerâmicas Ertebølle de diferentes locais do Mesolítico Superior na Scania, sul da Suécia. O objetivo era fornecer informações sobre os tipos de argilas utilizados naquele período e elucidar aspectos sociais relevantes para a organização da produção cerâmica e o papel da cerâmica nas sociedades locais. Os resultados de pXRF sugerem preferência por argilas locais, com baixos teores de Ca e ricas em Fe. A análise mostrou que as cerâmicas foram claramente separadas entre os dois sítios, indicando uma produção local de cerâmica e nenhuma troca ou produtos associados entre os sítios. A mineralogia mostrou minerais não argilosos como quartzo, feldspatos potássicos e plagioclásio, e provavelmente caulinita. Dado os minerais encontrados e a possível ocorrência da caulinita, sugere temperaturas de queima baixas, entre 500 e 650°C.

Oliveira *et al.* (2020), estudaram um conjunto de cerâmicas indígenas dos sítios arqueológicos do Conjunto Villas e São João, localizados no estado do Amazonas – Brasil. Nesse trabalho foram utilizadas as técnicas EDXRF, XRD, microscopia óptica, FTIR, e MEV-EDS. O estudo com EDXRF foi realizado com o objetivo de identificar semelhanças e diferenças entre as matérias-primas utilizadas na produção das cerâmicas estudadas e concluiu-se que a fonte de matéria prima utilizada para a fabricação dos artefatos do Conjunto Vilas é diferente da matéria prima utilizada para fabricar os artefatos de São João. As fases cristalinas identificadas por difração foram quartzo, hematita, caulinita, anatase, dolomita e ilita-muscovita. A

caulinita foi encontrada com maior frequência nos espectros de sedimento impregnado na cerâmica, indicando uma temperatura de queima superior a 650°C.

Kazakou *et al.* (2019) utilizou diversas técnicas complementares, como Microscopia Óptica, Microscopia Eletrônica de Varredura com Espectroscopia de Energia Dispersiva (SEM-EDS), XRD, FTIR e TG/DTG-DTA. Essas técnicas foram empregadas para investigar a composição mineralógica e temperatura de queima de duas cerâmicas arqueológicas provenientes do Chipre e o mesmo procedimento foi aplicado a artefatos cerâmicos contemporâneos provenientes de duas regiões da Grécia. As cerâmicas arqueológicas foram feitas com argila calcária rica em Fe, com temperatura de queima relativamente baixas, na faixa de 700 a 850°C, em atmosfera oxidante. Já as cerâmicas contemporâneas, pertencentes ao tipo faiança, foram produzidas com argila terrosa rica em Fe e com menor concentração de Ca, com a temperatura de queima em torno de 1000°C em atmosfera oxidante.

Ntah *et al.* (2017) utilizaram XRD, análise térmica e espectroscópio de fluorescência de raios X para determinar a tecnologia de produção e proveniência de cerâmicas históricas (515 ± 95 AP, cerca de 1435 d.C.) coletadas no sítio arqueológico da aldeia de Zamala, no extremo norte de Camarões na África Central Ocidental. Foram analisadas 17 amostras de cerâmicas onde as fases mineralógicas encontradas foram quartzo, mica, feldspato de potássio e plagioclásio. Além disso, duas amostras de argilas de Zamala foram analisadas, onde o resultado de XRD revelou a presença de quartzo, caulinita, mica, feldspato e plagioclásio. A temperatura de queima obtida foi em torno de 600-900°C e a correlação química entre as peças cerâmicas e argilas locais indicaram a provável produção local desses artefatos.

Bayazit, İşik e İssi (2015) empregaram TG-DTA, FTIR, XRD, petrografia cerâmica, espectroscopia de micro Raman e análises colorimétricas para estudar tecnologias de queima de cerâmicas representativas do período Romano escavadas em Kuriki, Turquia. Os resultados de FTIR e XRD mostram que as cerâmicas incluem quartzo, feldspato e plagioclásio como fases principais, além de minerais de argila e carbonatados como fases secundárias. Minerais de ferro (como hematita, magnetita) também foram identificados por FTIR, micro Raman e análises de XRD. De acordo com os resultados, concluíram que técnicas simples de queima (por exemplo, fogo no chão ou fogueira) resultando em uma atmosfera oxidativa foram usadas na produção das cerâmicas do período Romano parcialmente em Kuriki. Os resultados de TG-DTA sugeriram que as cerâmicas foram produzidas com argilas

ricas em materiais orgânicos e calcários, e uma temperatura máxima de queima entre 900 e 1000°C.

Rodrigues *et al.* (2015) empregaram difração de raios X, microscopia óptica, análises térmicas, FT-IR, SEM-EDS, Espectrometria de emissão atômica por plasma acoplado indutivamente (ICP-OES) e Espectrômetro de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) para analisar fragmentos obtidos de três sítios arqueológicos da Amazonia brasileira: Monte Dourado 1, Da Mata e Jabuti. Com base nos resultados, pode-se inferir uma temperatura de queima de cerca de 600°C, levando à formação de uma matriz amorfa de metacaulinita. A matéria prima utilizada para a produção das cerâmicas de Jabuti e Da Mata indicaram a mesma origem geológica, sendo diferentes de Monte Dourado 1.

Barone *et al.* (2011a) utilizaram a técnica de FTIR em cerâmicas pré-históricas com o objetivo de caracterizar as transformações de fase que ocorrem durante os processos de cozimento. Os resultados foram comparados com os dados obtidos por meio de XRD e com observações qualitativas microscópicas da birrefringência da matriz. O conjunto de cerâmicas pertencentes à Idade do Bronze Médio, escavadas no interior de Catânia, no sul da Itália, mostrou uma temperatura de queima na faixa de 800-900 °C. A presença simultânea em várias amostras de calcita, argilominerais e de silicatos de cálcio recém-formados podem indicar um processo de queima tecnologicamente primitivo com forte variação de temperatura dentro do forno.

Trabalhos com a técnica de espectrometria gama em cerâmicas arqueológicas ainda são escassos, contudo, Rodriguez *et al.* (2020) realizaram um estudo que contribui para a inserção da técnica na arqueometria. Nesse trabalho foi apresentado métodos de análise espectral para determinar as proporções entre as concentrações dos radioelementos eTh (ppm), eU (ppm) e K (%) sem controle rigoroso da geometria, aplicado em um conjunto de 14 peças de cerâmicas de três sítios arqueológicos do Maranhão, Brasil. Os resultados de espectrometria gama mostraram que é possível caracterizar cerâmicas arqueológicas por meio da técnica e coincidem com os resultados encontrados por EDXRF e PIXE obtidos por Ikeoka (2014).

No que diz respeito ao estudo de cerâmicas decoradas, González, Pastor e Casals (2019) utilizou o plugin DStretch para auxiliar a análise de cerâmicas pintadas pós-queima do final da Idade do Bronze e início da Idade do Ferro na fachada Atlântica da Península Ibérica. Para esse trabalho foi utilizada uma jarra tipo

Guadalquivir com carina como vaso de estudo das escavações de Portaceli (Medellín, Badajoz, Espanha). O estudo reuniu todos os diferentes métodos utilizados, desde a fotogrametria usada para obter uma imagem de alta qualidade da peça, a análise com DStretch e o processo final de modelagem 3D para reproduzir com precisão a forma e decoração do vaso. O objetivo final foi obter documentação precisa sobre esses tipos de vasos, cujo manuseio não é recomendado devido à natureza frágil dos pigmentos usados em sua decoração.

Sallum *et al.* (2018) apresenta a análise arqueométrica da cerâmica Tupí do sítio arqueológico Gramado, São Paulo, Brasil. Nesse trabalho analisaram detalhes dos processos tecnológicos, composição dos pigmentos, pasta cerâmica e vestígios químicos. Os resultados mostraram que a pintura foi feita com corante ou pigmento mineral, principalmente óxido de ferro, óxido de manganês e silicato não identificado.

Centeno *et al.* (2012) empregaram micro espectroscopia Raman não invasiva, FTIR, XRD e XRF para identificar os materiais presentes nas decorações de superfície preta, vermelha e branca de 15 fragmentos cerâmicos selecionadas de dois sítios arqueológicos pré-hispânicos, localizados nos vales Calchaquí-Yocavil, Argentina (900-1530 d.C.). Nas decorações vermelhas, a hematita foi identificada por Raman, indicando condições oxidantes durante a queima. A composição e temperatura aproximada de queima da decoração branca em um dos fragmentos puderam ser determinadas a partir da análise dos espectros de FTIR, complementados por XRF. Neste caso, descobriu-se que a tinta branca continha principalmente argila cozida a uma temperatura não inferior a 600°C.

Nuevo e Sánchez (2011) realizaram um estudo de pigmentos com cerâmicas contemporâneas esmaltadas de diferentes origens, sendo dois deles de Puente del Arzobispo e Talavera de la Reina, famosa cerâmica tradicional da província de Toledo, Espanha. O estudo foi conduzido utilizando a técnica de fluorescência de raios X com equipamento portátil para analisar a composição elementar do pigmento utilizado nas decorações das cerâmicas. Apesar da camada de vidro de chumbo, foi possível obter resultados qualitativos e semiquantitativos e diferenciar pigmentos que podem fornecer pistas sobre a origem e época de fabricação dessas cerâmicas.

Em relação a estudos com cerâmicas peruanas, Shimada *et al.* (2003a, 2003b, 2003c, 2003d) conduziram experimentos de queima em campo usando fornos antigos e réplicas com diferentes técnicas e diferentes fragmentos

arqueológicos. O trabalho é dividido em quatro partes. Na parte I, Shimada *et al.* (2003a) investigam argilas antigas que foram usadas para a produção de cerâmica na costa norte do Peru, em um local de forno do período Formativo (c. 2000–800 a.C.) no Canal Poma, e em uma oficina de cerâmica do período Médio Sicán (c. 950 e 1050 d.C.) na Huaca Sialupe, no vale inferior da La Leche. A caracterização das argilas foi realizada por meio de análise de ativação por nêutrons, a espectroscopia de Mössbauer de ^{57}Fe e a XRD. O estudo analisou as mudanças que ocorrem em compostos contendo ferro nas argilas, dependendo da atmosfera do forno e da temperatura máxima de queima, por espectroscopia de Mössbauer e difração de raios X. Além disso, uma série de queimas em laboratório sob condições controladas foram realizadas para obter uma compreensão básica das diferentes reações que ocorrem nas argilas durante a queima.

Na parte II, Shimada *et al.* (2003b) aplicam a espectroscopia de Mössbauer e outros métodos analíticos para reconstruir os procedimentos de queima antigos. Dois conjuntos de queimas foram realizados em 1993 e 1997 em Batán Grande, utilizando um forno do período Formativo, parcialmente restaurado, datado de cerca de 800 a.C., com lenha local e esterco de vaca como combustível. Um terceiro experimento ocorreu em 2000, após a descoberta de uma oficina de cerâmica do período Médio Sicán, em uso entre c. 950 e 1050 d.C. na Huaca Sialupe, onde uma réplica exata de um forno antigo foi construída com argila local e queimada com madeira local e esterco de vaca. Além disso, urnas invertidas encontradas na Huaca Sialupe foram testadas quanto ao seu potencial uso como fornos para metalurgia. A espectroscopia de Mössbauer foi utilizada para comparar o estado físico e químico de espécimes produzidos nos experimentos de campo com cerâmicas antigas e com espécimes produzidos em experimentos laboratoriais controlados.

Na parte III, a cerâmica negra Sicán de uma tumba de elite de 1000 anos na Huaca Loro foi caracterizada por diferentes técnicas, como a análise de ativação por nêutrons, microscopia de seções finas ópticas, XRD e espectroscopia de Mössbauer. Fragmentos de cerâmica negra de Puerto Pobre (c. 1460–1550 d.C.) foram incluídos na análise para comparação e constataram que, possivelmente, as cerâmicas foram produzidas na oficina da Huaca Sialupe. A superfície negra dos espécimes da Huaca Loro é atribuída à deposição de carbono durante a queima em um ambiente redutor. Parte da cerâmica foi apenas seca a temperaturas abaixo de 400°C, talvez porque foi feita às pressas para uso funerário (SHIMADA *et al.*, 2003c).

Na parte IV, Shimada *et al.* (2003d) oferecem uma visão geral do estudo desses materiais escavados em local de produção de cerâmica e metal, localizado na Huaca Sialupe, no vale da La Leche, na costa norte do Peru, datando do período Médio Sicán (900–1100 d.C.). Foram encontrados fragmentos de cerâmica Sicán vermelha e negra, numerosos moldes, vários fornos e outras evidências da produção de cerâmica. A cerâmica, em particular, é famosa por suas texturas finas e acabamento perfeito de superfície negra. Além disso, alguns blocos de argila e fragmentos de cerâmica Sicán não queimada foram escavados. Dentro da mesma oficina, várias grandes urnas cerâmicas invertidas usadas como fornos foram encontradas, junto com ferramentas e resíduos de metalurgia do Médio Sicán. Vários métodos físicos foram aplicados para investigar este material, como a análise de ativação por nêutrons e espectroscopia Mössbauer, que foram complementados por difração de raios X. As superfícies de cerâmicas antigas negras e de cerâmicas de réplica foram estudadas por espectroscopia de Mössbauer de retroespalhamento e microscopia eletrônica de varredura. Os procedimentos antigos de queima puderam ser elucidados ao comparar os espectros observados para os fragmentos antigos com espectros modelo de amostras de argila queimadas em laboratório e em campo. O estudo conclui que as cerâmicas finas da Huaca Sialupe foram intencionalmente queimadas sob condições redutoras a temperaturas de até 900°C, com reoxidação ocorrendo apenas ocasionalmente.

5. CONTEXTO ARQUEOLÓGICO

A costa norte do Peru é composta por uma estreita faixa desértica, limitada a leste pela cordilheira dos Andes e a oeste pelo Oceano Pacífico. A abundância de disponibilidade de recursos marinhos, em um dos litorais mais ricos do planeta, provavelmente foi um dos atrativos para as ocupações humanas principalmente a partir da transição do Pleistoceno para o Holoceno, apesar da aridez ser uma característica marcante da região. Além disso, esta região é extremamente suscetível ao ENOS (El Niño-Oscilação Sul), sendo considerada uma das áreas de maior estresse ambiental do planeta (FAGUNDES *et al.*, 2020).

A província de Lambayeque está situada nessa área nos Andes Centrais e destaca-se como um dos locais de grande desenvolvimento sociocultural. Localizada na faixa desértica com cerca de 40 km de extensão, apresenta a particularidade de abranger a porção mais baixa e estreita da Cordilheira dos Andes em toda a sua extensão, com uma altitude máxima de 2.200 metros e uma largura de 60 km, do limite oeste ao leste. Essa configuração geográfica favorecia a travessia para a região amazônica (ALVA; ALVA MENESES, 2012; FAGUNDES, 2019).

O Complexo Arqueológico Ventarrón-Collud abrange uma área de mais de 300 hectares do Vale de Lambayeque, no entorno no Cerro Ventarrón, à margem direita do rio Reque. Na vertente oeste dessa área, localizam-se os sítios arqueológicos Huaca Ventarrón e Arenal e as Huacas Collud e Zarpán, que estão a menos de um quilômetro de distância um do outro.

O complexo arqueológico passou por cinco principais campanhas de intervenção arqueológica entre 2007 e 2012, sob a coordenação dos arqueólogos Walter Alva e Ignácio Alva Meneses. Esse complexo é composto por várias estruturas arquitetônicas cuja implantação remonta a períodos muito antigos na história da arquitetura andina. Apresenta uma profunda sequência estratigráfica, que revela ocupações de expressiva monumentalidade desde o Período Formativo Inicial até o Período Tardio, no terceiro milênio antes da Era Cristã até a conquista espanhola, no século XVI. Quando observadas em conjunto, as estruturas desse complexo formam uma das sequências estratigráficas mais extensas já registradas na arqueologia dos Andes Centrais, abrangendo um período de 4600 a 500 A.P. (FAGUNDES, 2019; 2020; FAGUNDES; ARCURI, 2023).

A Huaca Ventarrón e as construções do conjunto Arenal marcam o início da arquitetura monumental na região de Lambayeque, configurando o centro ceremonial mais antigo e extenso da área, estando entre os mais importantes da costa norte do Peru (ALVA MENESES, 2012). A arquitetura de Ventarrón sugere o estabelecimento de um lugar de encontro de diferentes grupos, um centro de interação entre figuras de prestígio. Este local pode ter sido o ponto onde se estabeleceram relações políticas hierárquicas, com a criação de espaços ceremoniais ligados a um calendário comum. Nesses espaços, atividades como peregrinações, cultos, celebrações, oferendas e banquetes provavelmente funcionavam como formas de aliança entre os diferentes clãs que habitavam o Vale de Lambayeque (ARCURI, 2012; FAGUNDES, 2020; FAGUNDES; ARCURI, 2023),

Com essas primeiras ocupações, iniciou-se um processo de grande evolução tecnológica, destacando-se as atividades agrícolas impulsionadas pelos canais de irrigação, assim como o desenvolvimento de outras tecnologias, como a produção têxtil e, mais tarde, a cerâmica e a metalurgia (SHIMADA, 1994; ALVA; ALVA MENESES, 2012). Datada de cerca de três milênios antes de nossa Era, a construção da Huaca Ventarrón precede a invenção da cerâmica, que é um importante marcador cultural, e ao estabelecimento de centros urbanos. Seu uso foi quase contínuo entre 3000 e 1700 a.C. (BUENO, 2020).

O Arenal é um conjunto de edifícios de diferentes épocas, construído na face oeste da serra Ventarrón. Destacam-se os templos da época da Huaca, conjunto de grafismos rupestres, montículos associados à cultura Moche e um edifício em adobe associado à cultura Lambayeque.

Além da Huaca Ventarrón e dos edifícios do Arenal (do Formativo Inicial), o complexo inclui uma série de construções piramidais escalonadas que compreendem uma grande sequência arqueológica, correspondente aos períodos Formativos – Temprano, Médio e Tardio (entre 1700 e 200 a.C.). Essas estruturas de Collud-Zarpán já apresentavam a tecnologia cerâmica e estavam associadas a diferentes ocupações, como a Mochica, além das ocupações Lambayeque-Chimú-Inca, que revisitaram esses locais.

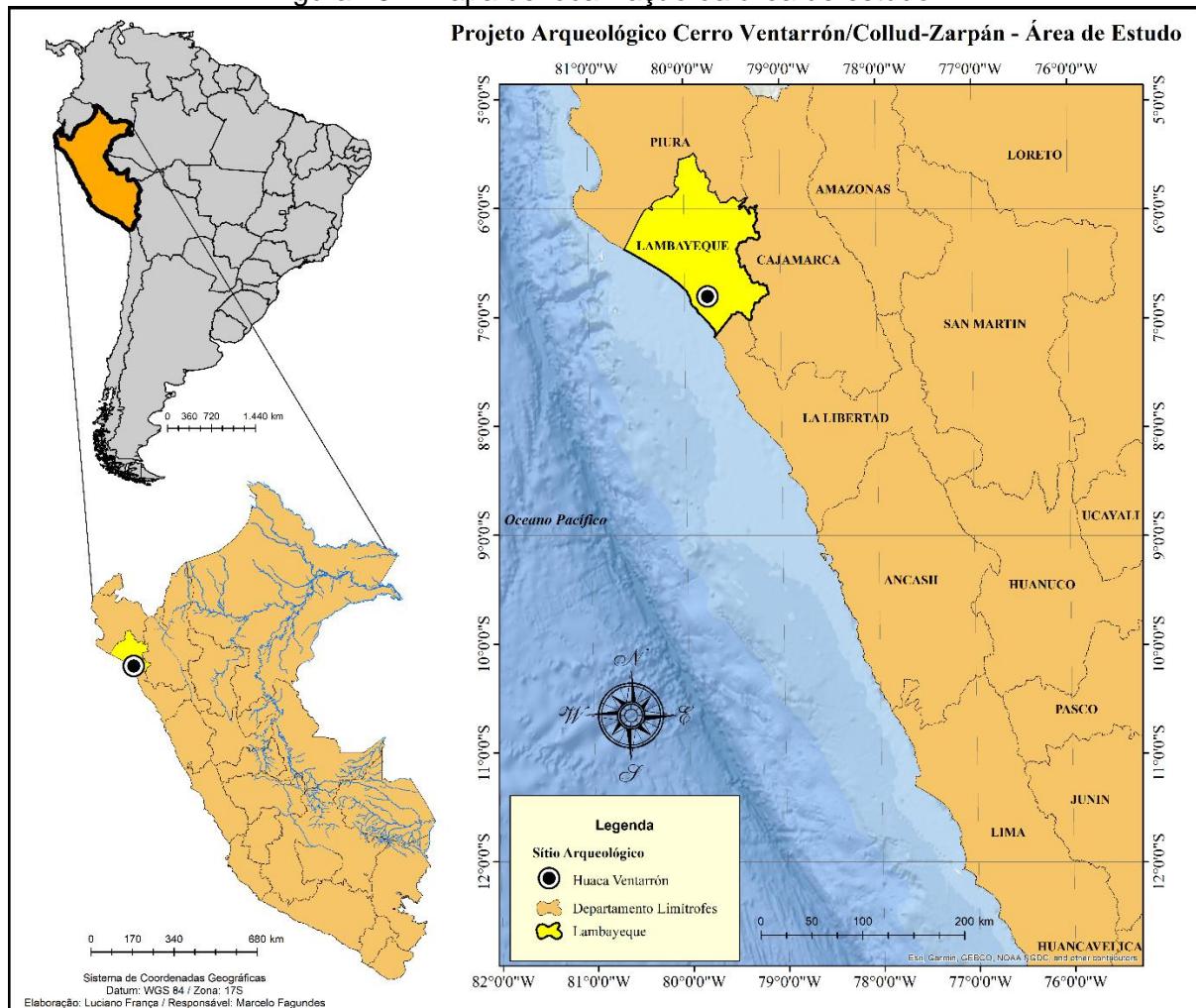
Dada a vasta escala temporal de ocupação, as estruturas e os arredores das Huacas Ventarrón e Collud (incluindo seus setores associados, Arenal e Huaca Zarpán, respectivamente) sofreram vários ciclos de abandono e reocupação, principalmente para fins rituais e funerários, até o século XV (FAGUNDES, 2023).

6. MATERIAIS E MÉTODOS

6.1 DESCRIÇÃO DO COMPLEXO ARQUEOLÓGICO VENTARRÓN – COLLUD E DOS FRAGMENTOS CERÂMICOS

O presente trabalho se propôs a estudar e caracterizar uma seleção de fragmentos cerâmicos arqueológicos do complexo arqueológico Ventarrón-Collud, localizado na região de Lambayeque, na Costa Norte dos Andes Centrais - Peru, como mostra a Figura 26. A escavação foi realizada sob a coordenação do Museo Tumba Reales de Sipán e vem sendo foco de investigações arqueológicas contínuas desde 2007 por um conjunto internacional de investigadores.

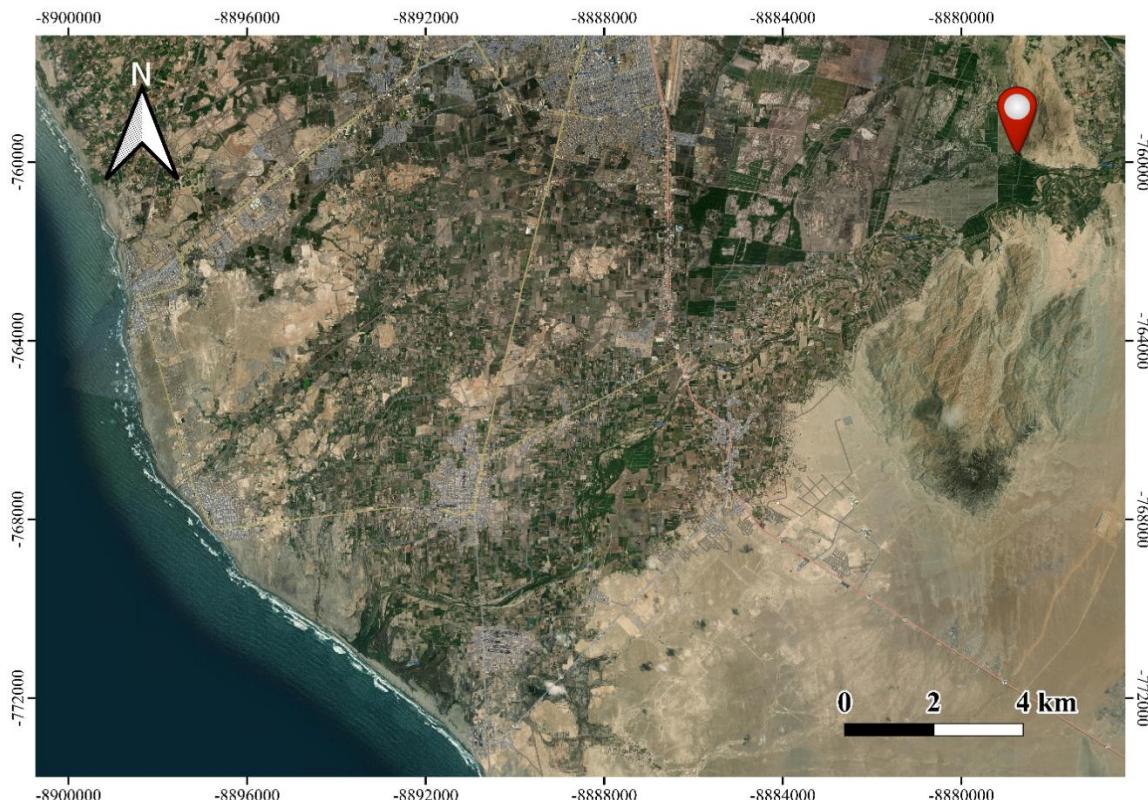
Figura 26 – Mapa de localização da área de estudo.



Fonte: Elaborado por Luciano França.

Localizado em uma estreita faixa desértica da costa norte do Peru, o complexo é delimitado a leste pela Cordilheira dos Andes e a oeste pelo Oceano Pacífico, do qual está a aproximadamente 20 km de distância, como mostra a Figura 27.

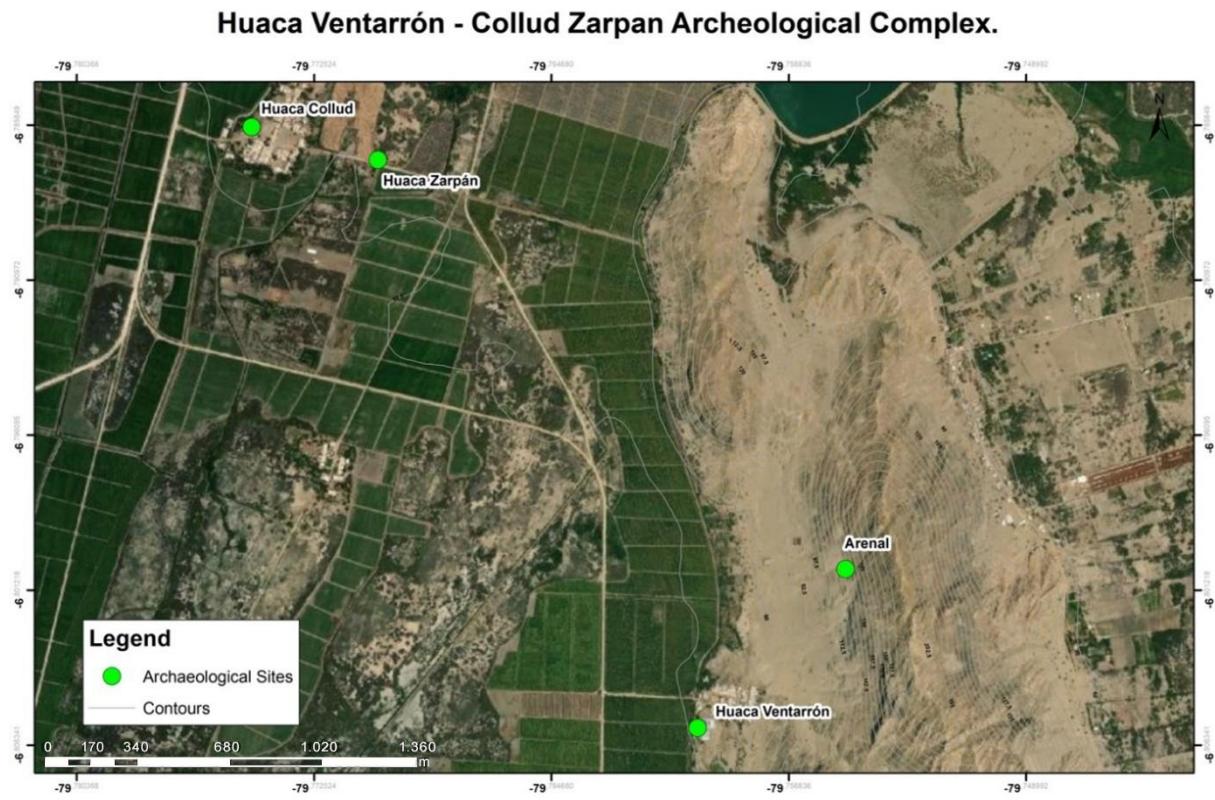
Figura 27 – Localização do Complexo Arqueológico Ventarrón-Collud e Zarpán.



Fonte: Elaborado por José Vinícius Ribeiro.

O Complexo Arqueológico Ventarrón-Collud é composto por edifícios e outras estruturas arqueológicas, reunindo uma vasta quantidade de cultura material que oferece evidências de ocupações sucessivas até a invasão europeia, com uma profundidade temporal de cerca de 4 mil anos (ALVA MENESSES, 2008, 2012). Esse complexo abrange mais de 300 hectares no Vale de Lambayeque, situando-se ao redor do Cerro Ventarrón, na margem direita do rio Reque. A Figura 28 mostra a Huaca Ventarrón, Arenal, Huaca Zarpán e Huaca Collud (ARCURI, 2012).

Figura 28 – Localização das Huacas Collud, Zarpán e Ventarrón e Arenal.



Fonte: Elaborado por Átila Perillo Filho.

Dada a considerável quantidade de material arqueológico recolhido durante as escavações, os arqueólogos envolvidos neste trabalho fizeram uma curadoria meticulosa do conjunto de fragmentos em análise para garantir a sua representação estatística, baseada na variabilidade estilística observada nos diferentes contextos arqueológicos originais. Essa seleção inicial resultou em um conjunto de 202 fragmentos cerâmicos, sendo 50 da Huaca Zarpán, 50 da Huaca Collud, 51 de Arenal e 51 da Huaca Ventarrón.

Na Figura 29 apresenta-se alguns fragmentos de cada sítio arqueológico estudado e no Anexo A encontram-se informações estratigráficas sobre os fragmentos cerâmicos, assim como o número de fragmentos e a massa total do lote.

Figura 29 – Amostras 06, 05 e 10 da Huaca Ventarrón; Amostras 321, 540 e 109 de Arenal; Amostras 222C, 263A e 226 da Huaca Collud e amostras 94, 106A e 99 da Huaca Zarpán.



Para ilustrar a diversidade de tamanhos dos fragmentos cerâmicos, a Figura 30 exibe a fotografia de uma amostra representativa de cada sítio, acompanhada da escala IFRAO.

Figura 30 – Fragmento 06 da Huaca Ventarrón; Fragmento 321 de Arenal; Fragmento 263A da Huaca Collud e fragmento 94 da Huaca Zarpán.



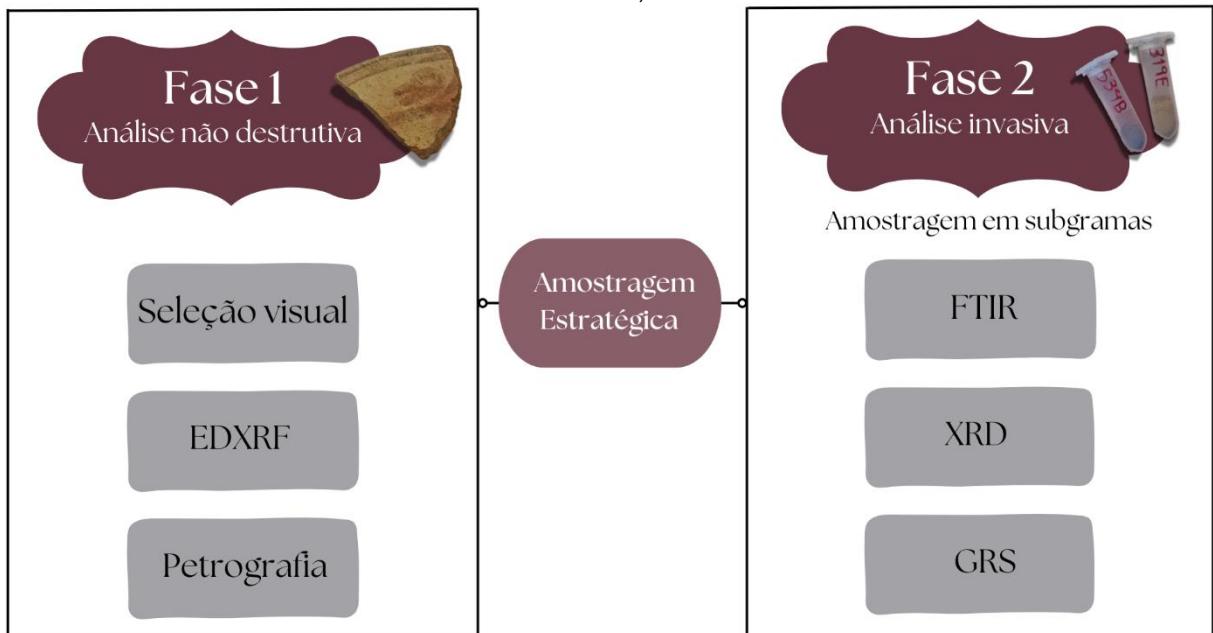
A Tabela 8 contém o número de amostras referente a cada sítio arqueológico, bem como a nomenclatura e a quantidade de fragmentos de cada lote.

Tabela 8 – Divisão dos lotes e total de fragmentos de cada um dos sítios arqueológicos.

Huaca Zarpán		Huaca Collud		Arenal		Huaca Ventarrón	
Nº do lote	Nº de amostras	Nº do lote	Nº de amostras	Nº do lote	Nº de amostras	Nº do lote	Nº de amostras
14	1	209	1	107	1	03	1
28	9	215	2	109	1	05	2
34	4	216	1	110	1	06	1
57	1	219	2	112	1	08	1
60	2	222	7	115	1	10	1
65	7	223	1	299	1	17	2
72	1	226	1	319	16	20	2
77	7	228	2	321	1	22	1
82	3	229	2	504	3	26	1
85	1	238	3	509	4	39	1
94	1	240	2	514	1	40	1
97	2	242	1	515	1	41	1
99	1	248	3	523	3	44	2
101	3	252	14	524	1	46	4
106	7	256	2	528	3	47	5
		262	3	533	1	52	1
		263	2	534	2	60	5
		332	1	539	3	63	7
				540	1	66	2
				542	2	67	2
				548	3	68	2
						71	5
						72	1
TOTAL	50	50		51		51	

O protocolo de análise seguido neste estudo para análise da pasta cerâmica é composto por duas fases e está ilustrado na Figura 31.

Figura 31 – O protocolo de análise seguido nessa pesquisa é composto de duas partes: Fase 1 – análise não destrutiva; Fase 2 – análise invasiva.



Na fase 1 são aplicadas as técnicas analíticas não destrutivas. Inicialmente ocorre a seleção visual dos artefatos, essa fase foi realizada pelos arqueólogos como descrito anteriormente. Em seguida, para análise química elementar e análise de proveniência, utiliza-se a técnica de fluorescência de raios X por energia dispersiva. Além disso, a petrografia é empregada como técnica mineralógica complementar não destrutiva, realizada por meio de fotomicrografias obtidas com um microscópio digital.

Uma amostragem estratégica é conduzida com base nos resultados de análise multivariada (PCA e HCA) com os dados de EDXRF, para em seguida ser realizada a fase 2. Nesta fase, com miligramas de amostras, são realizadas as técnicas de transformada de Fourier no infravermelho e difração de raios X para análise mineralógica, temperatura e atmosfera de queima.

Como técnica complementar, realizou-se análises utilizando a espectrometria de raios gama, para verificar a possibilidade de diferenciação/caracterização da pasta cerâmica pela composição de radionuclídeos presente.

A seguir o procedimento experimental de cada técnica será explicado detalhadamente.

6.2 AQUISIÇÃO E ANÁLISE DE DADOS POR EDXRF

6.2.1 Pasta Cerâmica

Dentro do grupo de 202 amostras, 191 foram medidas na pasta cerâmica, sendo 47 da Huaca Zarpán e da Huaca Ventarrón, 48 da Huaca Collud e 49 de Arenal. Mais detalhes sobre as amostras medidas estão na Tabela 18 no Anexo B.

Essa seleção de amostras se deu pela geometria do fragmento cerâmico e pela largura na seção transversal, na pasta cerâmica, eliminando as amostras menores que os 3mm do colimador do equipamento.

Para as medidas, utilizou-se o equipamento de bancada da Shimadzu EDX-720 (SHIMADZU, 2023) (Figura 32), pertencente ao Laboratório Multiusuário de Análises por Raios X da Universidade Estadual de Londrina (LARX – UEL). O equipamento tem sensibilidade para a faixa dos elementos entre Na e U na seguinte configuração: Tubo de raios X com alvo de Rh, tensão entre 5 e 50kV, corrente no tubo entre 1 e 1000 μ A, colimadores de 1, 3, 5 e 10mm de diâmetro e detector de Si (Li).

Figura 32 – Equipamento Shimadzu EDX-720 no LARX da UEL.



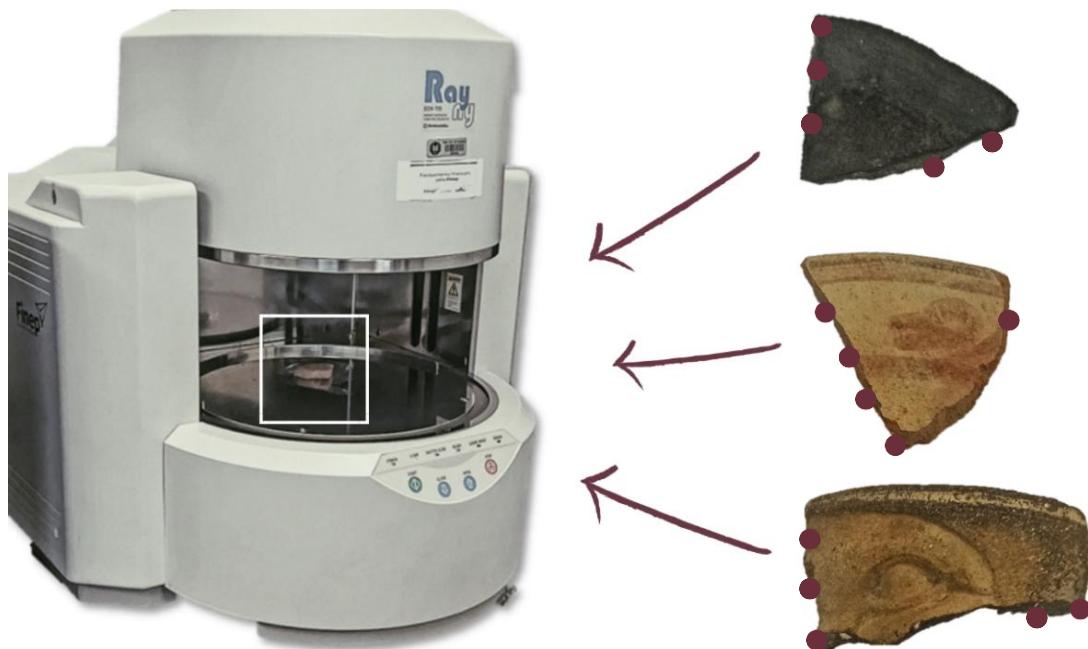
Fonte: de autoria própria.

Realizou-se testes de otimização para encontrar as melhores condições de medidas referentes ao tempo e colimador. Os testes variaram de 100 a 300s a fim de encontrar o menor tempo possível com o menor colimador possível para todas as amostras onde os elementos minoritários (Rb, Sr, Y, Zr) tivessem a área

líquida acima de 1000 contagens. Utilizou-se as seguintes condições de medidas após os testes: tempo de 100 s para a faixa Na-Sc e de 300 s para a faixa de Ti-U com o colimador de 3mm e 5 medidas na pasta cerâmica de cada fragmento, na secção lateral da amostra.

Para a realização das medidas nas regiões da seção transversal das amostras (pontos de medida das pastas), o fragmento foi devidamente posicionado em um suporte de espuma de polietileno, especialmente recortado para seu encaixe, garantindo que o ponto a ser medido ficasse alinhado com a região do colimador do equipamento. Devido à natureza não destrutiva da técnica e dispensabilidade de preparação prévia da amostra, o fragmento pode ser medido diretamente, como exemplificado na Figura 33³.

Figura 33 – Equipamento Shimadzu EDX-720 com fragmento cerâmico dentro, ilustrando como é realizado a medida. Os pontos coloridos representam a área da pasta onde a medida foi realizada.



Fonte: de autoria própria.

Para a análise dos fragmentos cerâmicos, a corrente no tubo ficou entre 500 e 1000 μ A e tensão de 15kV para a faixa de Na-Sc e uma corrente entre 70

³ A figura exibe o fragmento sem o suporte utilizado para as medições da pasta, pois sua presença dificultaria a visualização do fragmento. A posição apresentada corresponde à utilizada para as medições dos engobes e decorações.

e 1000 μ A com tensão de 50kV para a faixa de Ti-U. A aquisição dos espectros deu-se através do software de aquisição PCEDX Pro que vem incluso com o equipamento de EDXRF.

Para a análise multivariada exploratória de HCA e PCA utilizou-se o programa MATLAB R2021a (MATLAB, 2021) e Python versão 3.11.4 (PYTHON SOFTWARE FOUNDATION, 2023) respectivamente. Para a PCA, o código se baseou na biblioteca Scikit-learn (PEDREGOSA, *et al.*, 2011), versão 1.3.0, que inclui um módulo dedicado à execução da PCA. Os dados foram organizados em um dataframe contendo todos os espectros/intensidades, que foram pré-processados antes de realizar a PCA. Os biplots e os gráficos de loadings foram criados utilizando as bibliotecas Seaborn (WASKOM, 2021) e Matplotlib (HUNTER, 2007). Para essas análises, foram utilizados os dados de espectro inteiro (intensidade por canal/energia) com pré-processamento de dados centrados na média e com as intensidades líquidas dos elementos identificados com pré-processamento de autoescalamento.

Na análise por espectro inteiro dos dois canais de energia (de 0 a 20 keV e de 0 a 40 keV), o espectro utilizado foi a média dos espectros referentes às medidas da pasta cerâmica. Inicialmente constrói-se uma matriz onde cada linha representa a amostra, portanto 191 linhas, e cada coluna representa o canal de energia do espectro, sendo assim 2047 colunas, ou melhor, \mathbf{E} (191×2047). Na análise com as intensidades dos elementos, constrói-se uma matriz com 191 linhas representando as amostras e 17 colunas representando os elementos identificados, ou seja \mathbf{E} (191×17).

6.2.2 Engobe e Tintas

Na análise de engobe e tintas, 191 fragmentos foram medidos, sendo 46 da Huaca Zarpán, 47 da Huaca Ventarrón e Huaca Collud e 51 de Arenal.

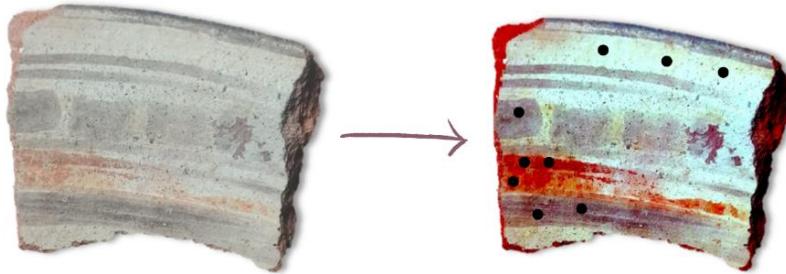
Para a análise de engobe e tintas o número de amostras medidas foi igual ao número fragmentos onde se analisou a pasta. No entanto, nem todas as amostras foram medidas na pasta cerâmica e engobe, essa diferença se deu principalmente pela geometria da amostra, pois muitos dos fragmentos têm formas muito irregulares, o que torna impreciso o posicionamento para a medida na área do

engobe e decorações. Assim, um total de 193 amostras foi analisado pela técnica de EDXRF.

As condições de medidas utilizadas foram as mesmas que as descritas para a pasta no item 6.2.1. Para o engobe sem decorações, foram realizadas três medidas na face interna (concava) e três medidas na face externa (convexa), quando possível. Para o engobe decorado, foram realizadas três medidas em cada área onde houvesse tinta da mesma cor.

Devido ao desgaste das tintas ao longo tempo, o aplicativo DStretch mostrou-se uma ferramenta importante para auxiliar na identificação dos pontos de melhor medidas dessas tintas. Inicialmente eram aplicados os filtros do DStretch para realçar as possíveis áreas de maior concentração da tinta, facilitando na hora da escolha da área medida, como mostra a Figura 34.

Figura 34 – Filtro YRD aplicado ao fragmento 222F de Collud e pontos de medidas escolhidos para cada cor.



Fonte: de autoria própria.

DStretch é um plugin escrito em Java para ImageJ, um programa de processamento e análise de imagens (HARMAN, 2023). Neste trabalho foi utilizada a versão de aplicativo para celular disponível na Apple App Store como iDStretch e na Google Play Store, como aDStretch.

O DStretch foi originalmente desenvolvido para tratamento de imagens em pinturas rupestres (EVANS, 2018). A aplicação do tratamento, além do auxílio na hora de tomada de dados, possibilita a melhor interpretação das imagens através de um reforço no contraste das cores, realçando detalhes mal definidos, apagados pelo tempo ou que não podem ser vistos a olho nu. Cada imagem é aprimorada de maneira diferente dependendo da distribuição no espaço de cores RGB. Diferentes espaços de cores fornecem resultados diferentes. O aplicativo contém oito filtros: YDT, YBK, YYE, YWE, CRBB, YRD, YRE e RBG0.

Devido à geometria irregular dos fragmentos, a comparação das intensidades dos elementos obtidas nas medições foi afetada pela variação na

distância entre a amostra e o detector. Para facilitar a análise das intensidades dos elementos nas medições das faces externa e interna, engobes e tintas utilizadas nas decorações — que apresentavam diferentes níveis de atenuação devido à diferença geométrica da sessão transversal do fragmento — foi aplicada uma normalização utilizando o pico de RhKa, na energia de 20,21 keV (DRAKE; MACDONALD; LEE, 2023). A normalização foi feita principalmente com base nas medidas da pasta cerâmica para as medidas de engobe.

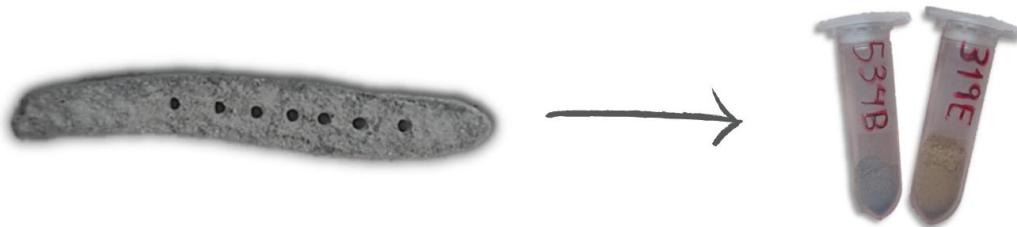
6.3 AQUISIÇÃO E ANÁLISE DE DADOS POR XRD

A análise por difração de raios X é uma técnica que analisa, em situações ideais, superfícies planas, o que dificulta a análise de material cerâmico diretamente, pois os fragmentos possuem geometria irregular e tamanho diversos. Sendo assim, fez-se necessário a retirada de pequenas quantidades de pó da amostra para as análises de XRD.

Dada a natureza das amostras, sendo um material histórico-cultural de valor inestimável, fez-se necessário uma seleção de amostras para que estas passassem por um processo minimamente invasivo, preservando a amostra como um todo, em especial as superfícies externas, retirando pequenas amostras internas através das seções laterais dos fragmentos. A partir dos resultados de PCA para a pasta cerâmica, uma análise minuciosa foi realizada para selecionar um subgrupo representativo de fragmentos cerâmicos dos sítios arqueológicos em questão. A seleção das amostras foi realizada levando em consideração a distribuição das amostras no PCA bem como o tamanho e espessura dos fragmentos.

Devido à quantidade de pó necessária para a análise, foi preciso realizar vários furos nas laterais do fragmento (Figura 35) para obter a amostragem ideal e garantir a representatividade do fragmento, exigindo fragmentos maiores e mais espessos. Para essa técnica foram selecionadas 44 amostras, sendo 6 fragmentos da Huaca Zarpán, 9 fragmentos da Huaca Collud, 11 fragmentos da Huaca Ventarrón, 18 fragmentos de Arenal. Esse subconjunto representa aproximadamente 23% do conjunto total de amostras. A Tabela 19, no Anexo B, contém em detalhes as amostras escolhidas de cada sítio para a análise de XRD.

Figura 35 – Visão lateral de um dos fragmentos cerâmicos com pequenos furos feitos para a retirada da pasta cerâmica em forma de pó e eppendorf contendo o pó de cerâmica.



Fonte: de autoria própria.

Para preparar as amostras escolhidas utilizou-se uma furadeira de impacto GSB 550 RE da marca Bosch com potência de 550W e de até 3100 rotações por minuto e brocas de carboneto de tungstênio, dos tamanhos de 0.2mm até 1.2mm. Foi retirado cerca de 0,6 gramas de pó de cada fragmento cerâmico para essa análise.

As medidas por Difração de Raios X foram realizadas no Laboratório de Difração de Raios X do LARX da UEL, em um difratômetro da marca PANalytical modelo X’Pert PRO MPD (PANALYTICAL, 2023), como mostra a Figura 36, com radiação CuK α , na técnica conhecida como θ -2 θ (JENKINS e SNYDER, 1996).

Figura 36 – Difratômetro PANalytical X’Pert PRO MD – LARX, UEL.

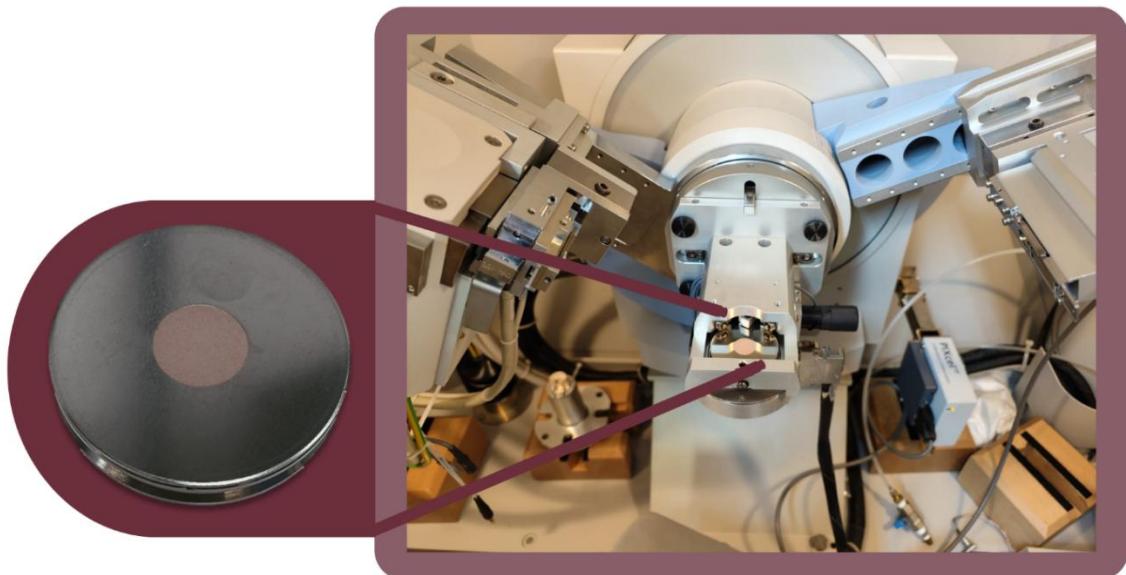


Fonte: de autoria própria.

A tensão e a corrente usadas foram, respectivamente, 40 KV e 30 mA. O intervalo de varredura 2θ utilizado foi de 5 a 80º com passo angular de 0,04º. O tempo de contagem por ponto foi de 6,0 s. Para poder desprezar possíveis orientações preferenciais no processo de preparação das amostras e homogeneizar a medida na superfície das amostras, estas foram giradas ciclicamente durante o processo de medida com um período de 1 segundo.

O pó obtido a partir dos fragmentos foi colocado em um porta amostra para ser medido nesta técnica, como ilustrado na Figura 37.

Figura 37 – Porta amostra com pó cerâmico no suporte de amostra no difratômetro.



Fonte: de autoria própria.

Para a aplicação do método de refinamento Rietveld nos difratogramas utilizado para a quantificação⁴ dos minerais, foi utilizado o software X'Pert HighScore Plus. Este programa permitiu a identificação das fases cristalinas presentes nas amostras a partir de bancos de dados, as massas relativas e os parâmetros de rede de cada uma. A qualidade do refinamento Rietveld foi avaliada pelo parâmetro GOF (Goodness of Fit: χ^2), sendo considerado um bom ajuste os valores de χ^2 inferiores a 5.

⁴ As medidas, análise e quantificação mineralógica foram realizadas pelo Dr. Paulo Rogério Catarini da Silva.

A análise dos dados utilizando a técnica de PCA foi realizada com o programa Python, versão 3.11.4, da mesma forma que nas análises de dados de EDXRF. Para essas análises, foram utilizados os difratogramas inteiros (intensidade/ 2θ) com pré-processamento de dados centrados na média. A matriz de dados gerada contém 44 linhas, correspondentes ao número de amostras e 1875 colunas representando a variação angular, formando assim uma matriz **E** (44×1875).

6.4 AQUISIÇÃO E ANÁLISE DE DADOS POR ATR–FTIR

O equipamento utilizado para as medidas de absorção no infravermelho por transformada de Fourier foi o FT-IR VERTEX 70 da Bruker (Figura 38), com faixa espectral de $4000\text{-}400\text{cm}^{-1}$, utilizando 18 varreduras e resolução de 2cm^{-1} . O equipamento possui um interferômetro RockSolid com um ângulo de incidência de 30° para maior eficiência e sensibilidade, e um sistema de detecção DigiTech que garante baixo ruido eletrônico (BRUKER, 2023).

Figura 38 – Equipamento FT-IR Vertex 70 da Bruker.



Fonte: Bruker, 2023.

O preparo e seleção das amostras para as medidas de FTIR – ATR aconteceu como o descrito no item 6.3 para análise de XRD. No entanto, para esta técnica, foi possível selecionar um número maior de amostras devido à quantidade de pó necessária ser menor do que a utilizada para a técnica de XRD. Cada amostra contém cerca de 0,1 gramas em média, e essa diferença na quantidade de pó possibilitou a retirada de pó das amostras menores e mais finas, ampliando o conjunto

amostral. Dessa forma, foi selecionado um subgrupo de 88 amostras, representando aproximadamente 45% das amostras do conjunto total. Foram escolhidos 19 fragmentos da Huaca Zarpán, 22 fragmentos da Huaca Collud, 26 fragmentos de Arenal e 21 fragmentos da Huaca Ventarrón. A Tabela 20, no Anexo B, contém em detalhes as amostras escolhidas de cada sítio para a análise de FTIR.

A Figura 39 mostra a amostra sendo medida no equipamento de FTIR.

Figura 39 – Eppendorf contendo pó de cerâmicas, e a amostra sendo medida no equipamento de FTIR.



Fonte: de autoria própria.

Os espectros de FTIR das Figuras 40 e 41 são referentes ao teste de reproduzibilidade do equipamento. Três medições foram realizadas para a amostra 28A sem retirar a amostra do equipamento (Figura 40), e cinco medidas para a mesma amostra retirando o pó e colocando outra subamostra no equipamento após medir o fundo (Figura 41).

As Figuras 40 e 41 demonstram uma boa reproduzibilidade do equipamento. As 3 medidas com a mesma subamostra mostraram clara equivalência e as 5 medidas com subamostras diferentes mostraram as mesmas bandas, embora com intensidades diferentes. Tal variação era esperada, dada a variabilidade na percentagem molecular presente nas diferentes subamostras de pó da amostra 28A.

A análise de PCA foi realizada com os dados de espectros inteiros (absorbância/número de onda) e com a segunda derivada utilizando o método de suavização de Savitzky–Golay com 9 pontos de suavização. O pré-processamento utilizado foi de dados centrados na média. A matriz de dados gerada contém 88 linhas,

correspondentes ao número de amostras e 3734 colunas representando os números de onda, formando assim uma matriz \mathbf{E} (88×3734).

Figura 40 – Teste de reproduzibilidade para a amostra 28A com a mesma subamostra.

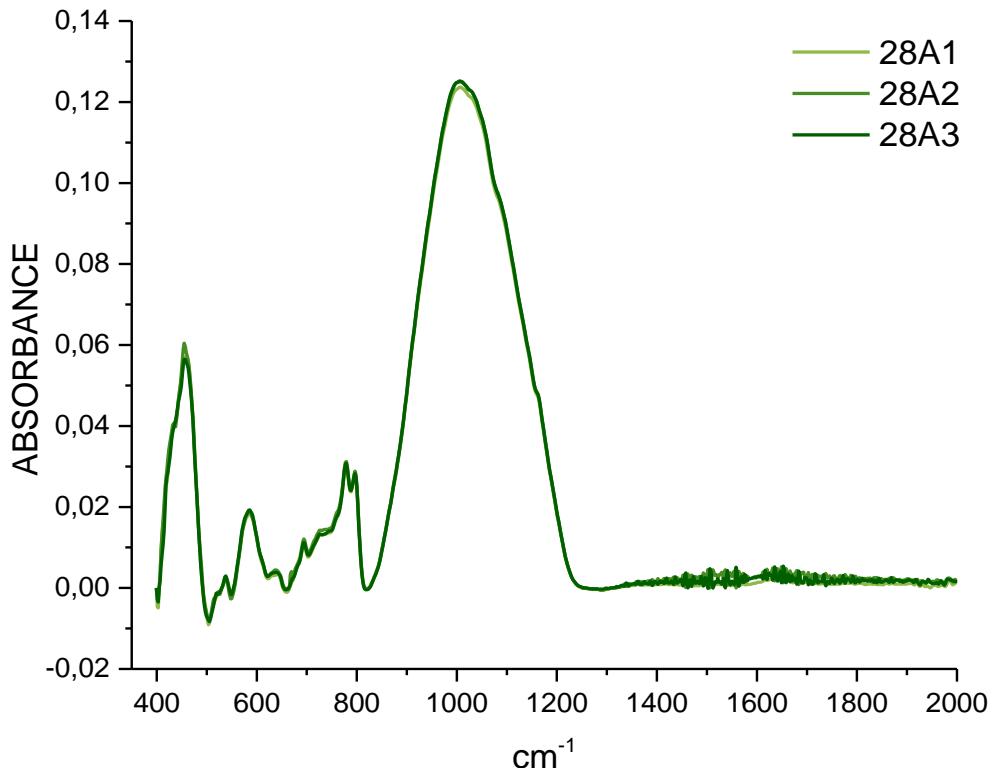
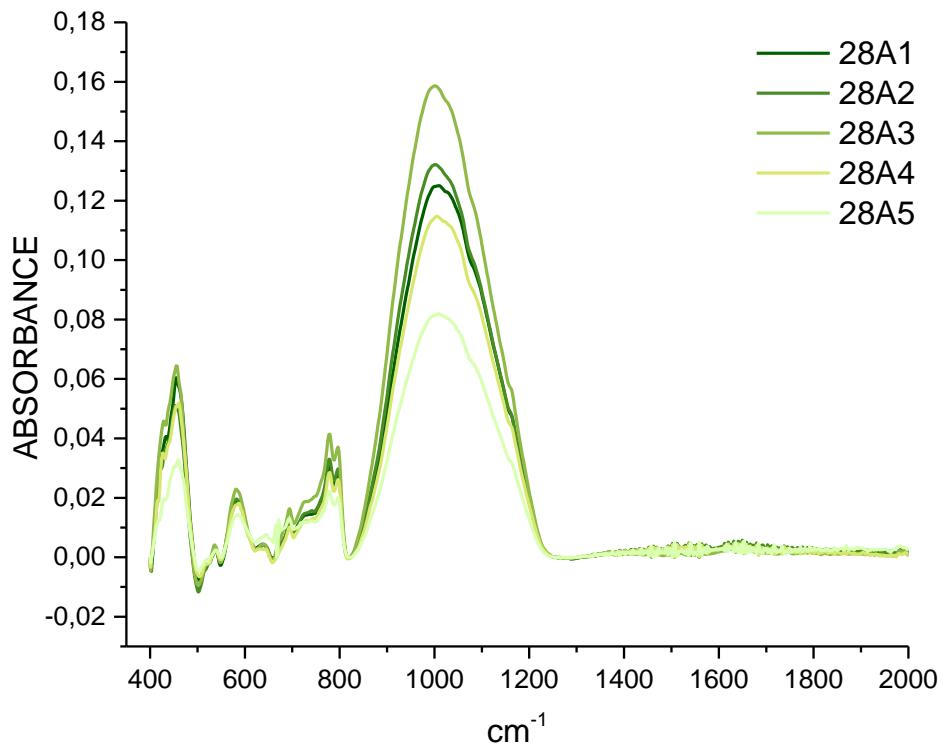


Figura 41 – Teste de reproduzibilidade para a amostra 28A com cinco subamostras diferentes.



6.5 AQUISIÇÃO E ANÁLISES DE DADOS DE ESPECTROMETRIA GAMA

Espectrometria de raios gama é uma técnica de análise não destrutiva, que permite o estudo de artefatos cerâmicos mantendo a integridade física do artefato. No entanto, a geometria das amostras é um fator importante para análise dessa técnica, o que exige correções baseada na razão dos picos da mesma série para a análise de dados. Dessa forma, para eliminar o problema relacionados à geometria e simetria das amostras e garantir que apresentem a mesma geometria das amostras de calibração, mediu-se as amostras em pó.

Para o conjunto de amostras escolhido priorizou-se as amostras com a maior quantidade de pó medidas pela técnica de XRD e sua distribuição na PCA por EDXRF. Esse critério resultou em um subgrupo de 24 amostras com 0,4 g em média, composto por seis fragmentos de cada sítio, correspondendo a cerca de 13% do total. Mais detalhes sobre as amostras escolhidas encontram-se na Tabela 21, no Anexo B.

As medidas de espectrometria gama ocorreram no Laboratório de Física Nuclear Aplicada (LFNA) da UEL. O equipamento utilizado foi um detector de Germânio de alta pureza (HPGe), modelo GC6020 da Canberra, colocado dentro de uma blindagem de chumbo modelo 747, também da Canberra (Figura 42). O sistema foi conectado ao analisador multicanal Inspector 2000 e o software utilizado para interpretação de dados foi o Genie 2000.

Figura 42 – Detector HPGe e a blindagem utilizada.



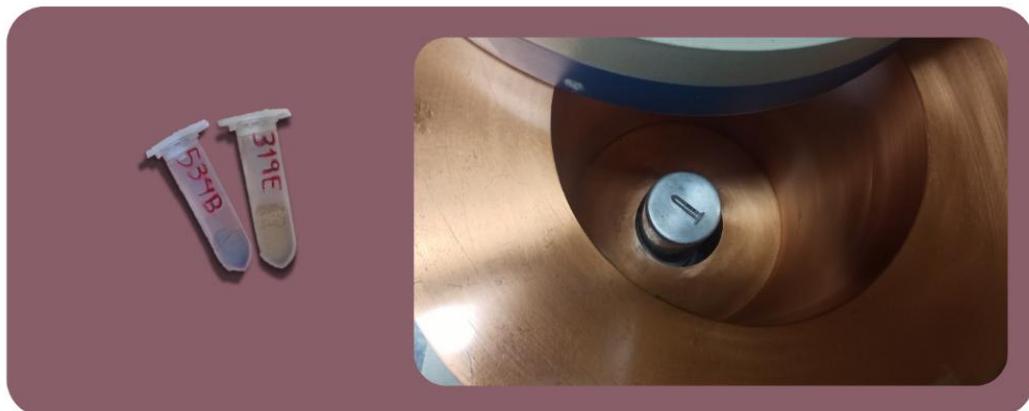
Fonte: de autoria própria.

O equipamento conta com eficiência relativa de 60% e tensão de 3kV. A calibração em energia foi realizada utilizando fontes de ^{137}Cs com atividade de 519kBq para o pico de 661 keV e uma fonte de ^{60}Co com atividade de 247kBq para

os picos de 1173,2 keV e 1332,5 keV, ambas fornecidas e certificadas pelo Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN).

As amostras foram medidas por um período de 48h. A Figura 43 indica onde a amostra é posicionada em cada medida dessa técnica e a Tabela 21 do Anexo B contém as amostras escolhidas para essa técnica.

Figura 43 – Eppendorf contendo pó de cerâmicas, e a amostra posicionada dentro do equipamento de GRS sobre o detector de HPGe.



Fonte: de autoria própria.

Para quantificar⁵ a concentração de radionuclídeos de interesse, as eficiências nas energias de interesse foram calculadas utilizando padrões certificados pela IAEA: RgTh com atividade de 3250 ± 180 Bq/kg para o pico de 2614 keV do Ti-208; RgK com atividade de 14180 ± 160 Bq/kg para o pico de 1460 keV do K-40 e RgU com atividade de 4950 ± 100 Bq/kg para o pico de 609 keV do Bi-214 (IAEA, 2016a; 2016b; 2016c). Os picos foram selecionados considerando as energias em que o fundo apresenta menor contribuição. Os padrões certificados foram medidos em uma geometria semelhante à das amostras cerâmicas, utilizando tubos Eppendorf com uma média de $0,38 \pm 0,05$ g de material.

A análise de PCA foi realizada com os dados de espectros inteiros (contagem/canal) com pré-processamento de dados centrados na média. A matriz de dados gerada contém 24 linhas, correspondentes ao número de amostras e 8191 colunas representando os canais em energia, formando assim uma matriz E (24×8191).

⁵ As medidas e análises dos dados de espectrometria gama foram realizadas com o auxílio do Me. João Marcos Fávaro Lopes.

6.6 AQUISIÇÃO E ANÁLISE DAS FOTOMICROGRAFIAS OBTIDAS COM MICROSCÓPIO DIGITAL

As fotomicrografias foram tiradas nas laterais das amostras utilizando um microscópio digital sem fio MX200 B da marca T TAKMLY (Figura 44) com resolução de 2.000.000 pixels, ampliação de 50 a 1000 vezes e distância de foco de 3 a 60 mm com ajuste manual.

Figura 44 – Microscópio digital sem fio.



Fonte: de autoria própria.

Foram tiradas fotomicrografias de todas as amostras, onde 45 delas foram utilizadas para identificação⁶ visual dos minerais na análise petrográfica. As amostras selecionadas para análise das fotomicrografias foram as mesmas selecionadas para a técnica de XRD (Tabela 19 do Anexo B).

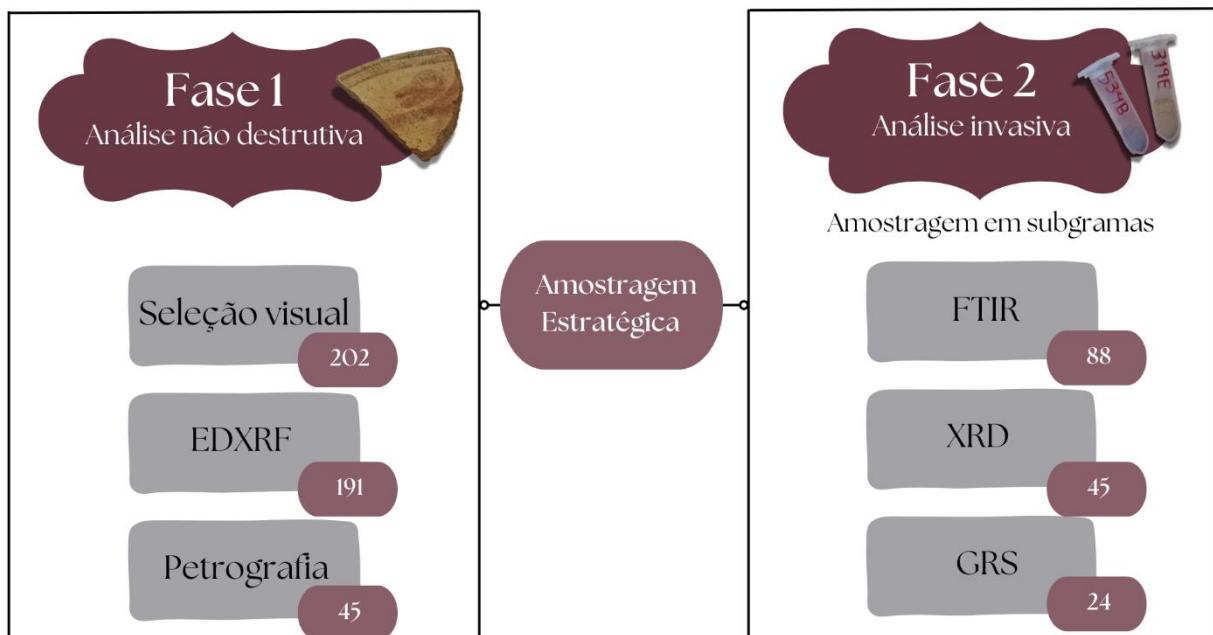
Para a análise da pasta cerâmica dos fragmentos, a Figura 45 apresenta de forma resumida as técnicas utilizadas e a quantidade de fragmentos analisados por cada técnica.

Para análise do engobe e decorações foi empregada exclusivamente a técnica de EDXRF, com 191 fragmentos. No entanto, nem todas as amostras foram medidas na pasta cerâmica e no engobe, uma vez que algumas amostras eram finas

⁶ A identificação dos espécimes mineralógicos foi realizada pela Dra. Gislaine Amorés Battilani.

demais para medir a pasta, sendo medida somente no engobe, enquanto outras eram grandes demais para medir o engobe, sendo medida somente na pasta cerâmica. Assim, um total de 193 amostras do conjunto todo, foi analisado pela técnica de EDXRF. Mais detalhes sobre as mostras medidas por EDXRF, pasta e/ou engobe, estão na Tabela 18 no Anexo B.

Figura 45 – O protocolo de análise seguido e o número de fragmentos analisados em cada técnica na análise da pasta cerâmica.



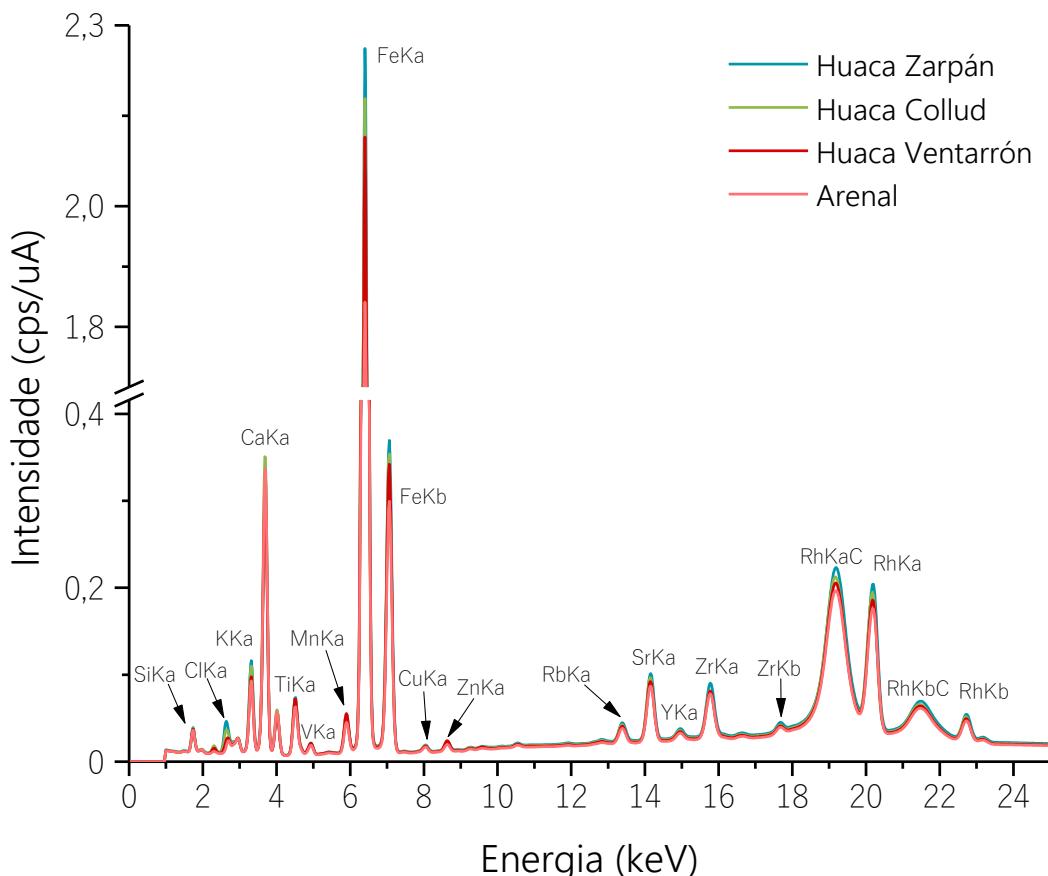
7. RESULTADOS E DISCUSSÕES

7.1 PASTA CERÂMICA

7.1.1 Composição Química Elementar

Na análise qualitativa dos espectros observou-se os seguintes elementos: Al, Si, P, S, K, Ca, Ti, V, Mn, Fe, Cu, Zn, Rb, Sr, Y, Zr e Cl. A Figura 46 mostra os espectros representativos feitos com as médias de todos os fragmentos de cada sítio.

Figura 46 – Espectro médio representativo de cada sítio arqueológico, feito com as medidas de todos os fragmentos da mesma região para a faixa de Ti-U.



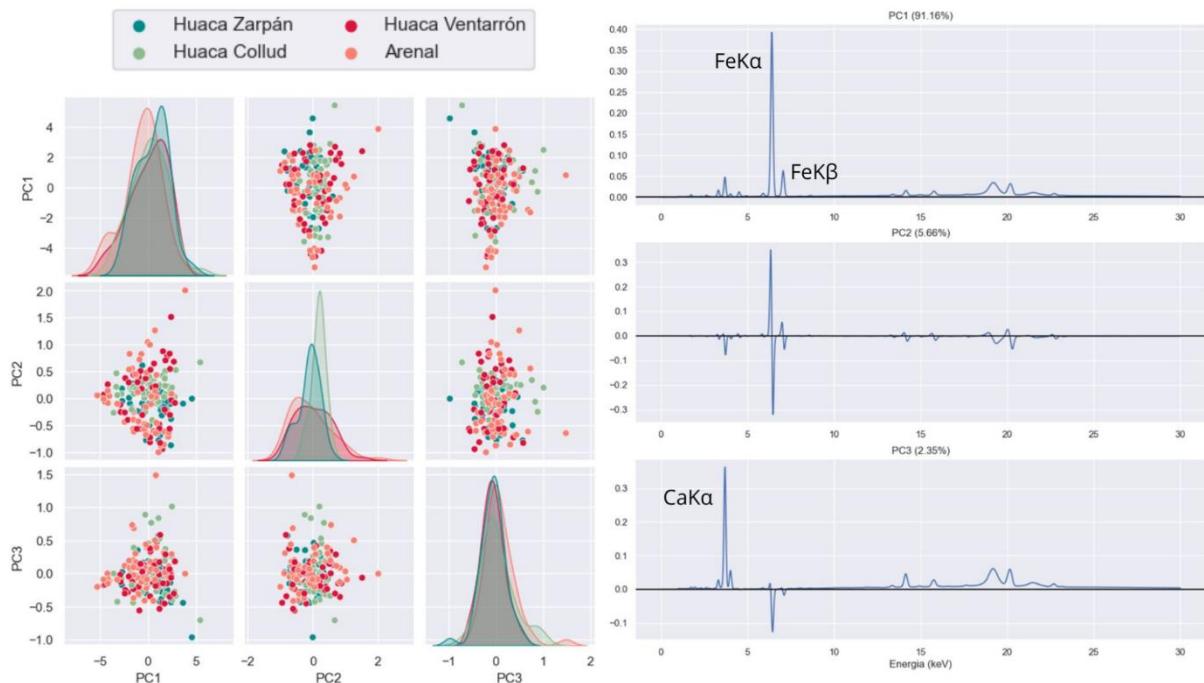
É notável a diferença na intensidade dos elementos Fe e Sr entre a dupla de sítios de Huaca Zarpán e Huaca Collud com Huaca Ventarrón e Arenal.

Para avaliar a influência dos elementos encontrados na composição da pasta cerâmica dos fragmentos e investigar a correlação entre os sítios

arqueológicos de origem, foram elaborados gráficos bidimensionais que relacionam as intensidades dos elementos (cps/uA), conforme apresentado no Apêndice A.1 – Gráficos de Elementos vs Elemento. No entanto, essa análise não conseguiu revelar padrões de diferenciação entre os artefatos com relação ao sítio arqueológico de origem. Assim, para explorar melhor os dados com uma abordagem estatística mais elaborada, foi utilizada a Análise de Componentes Principais (PCA) e Análise de Agrupamento Hierárquico (HCA).

As análises de PCA a seguir foram realizadas utilizando o Python versão 3.11.4, com pré-processamento de dados centrados na média utilizando o espectro da faixa de Ti-U, de 0 a 40kV. A Figura 47 mostra a PCA de Scores e Loadings realizada com o espectro inteiro da pasta dos fragmentos cerâmicos.

Figura 47 – Scores e Loadings com o espectro inteiro das pastas dos fragmentos cerâmicos dos quatro sítios arqueológicos: Arenal e as Huacas Zarpán, Collud e Ventarrón.



Pela Figura 47 nota-se o agrupamento entre os fragmentos cerâmicos de diferentes regiões, ou seja, essa sobreposição dos grupos indica que não há uma diferença estatisticamente significativa entre as pastas dos fragmentos cerâmicos em termos de composição elementar avaliada por EDXRF. A análise dos Loadings, mostra que as três primeiras componentes principais explicam 99,17% da variância. Além disso, a PC 3 evidencia que o elemento Ca K α é um dos elementos com maior influência nos resultados além de Fe K α e Fe K β .

Com base nisso, a Figura 48Figura 48 e a Figura 49 mostram a PCA selecionando apenas a região dos picos $K\alpha$ e $K\beta$ do Ca e os elementos minoritários que estão na faixa de energia entre 7 e 18 keV, respectivamente. Os elementos minoritários, ou seja, os elementos como Cu, Zn, Rb, Sr, Y e Zr são comumente utilizados na literatura para diferenciar proveniências (MOTA, 2017).

Figura 48 – Scores e Loadings com a região do Ca $K\alpha$ e $K\beta$ das pastas dos fragmentos cerâmicos dos quatros sítios arqueológicos: Arenal e as Huacas Zarpán, Collud e Ventarrón.

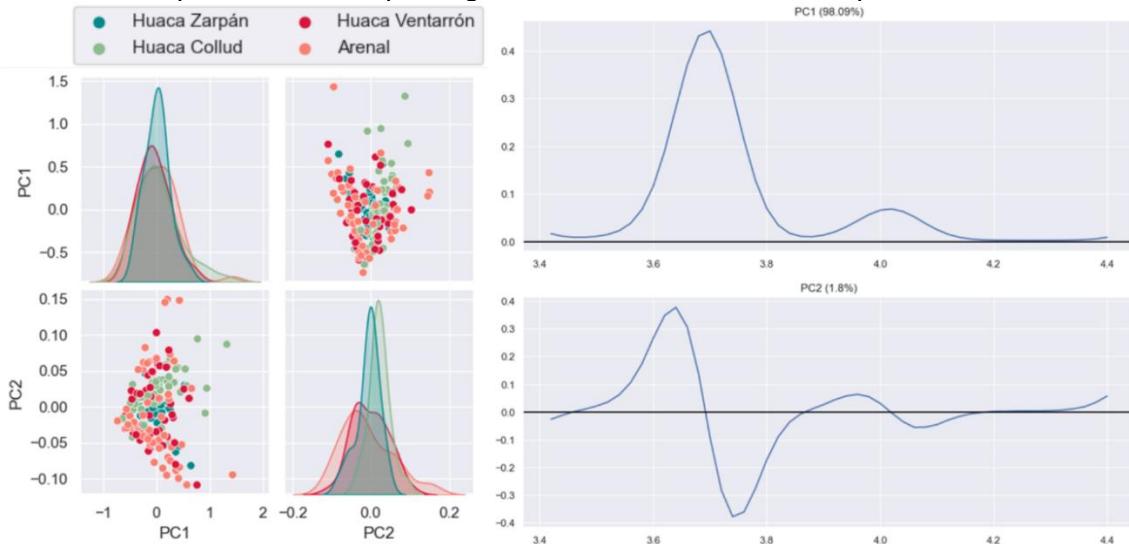
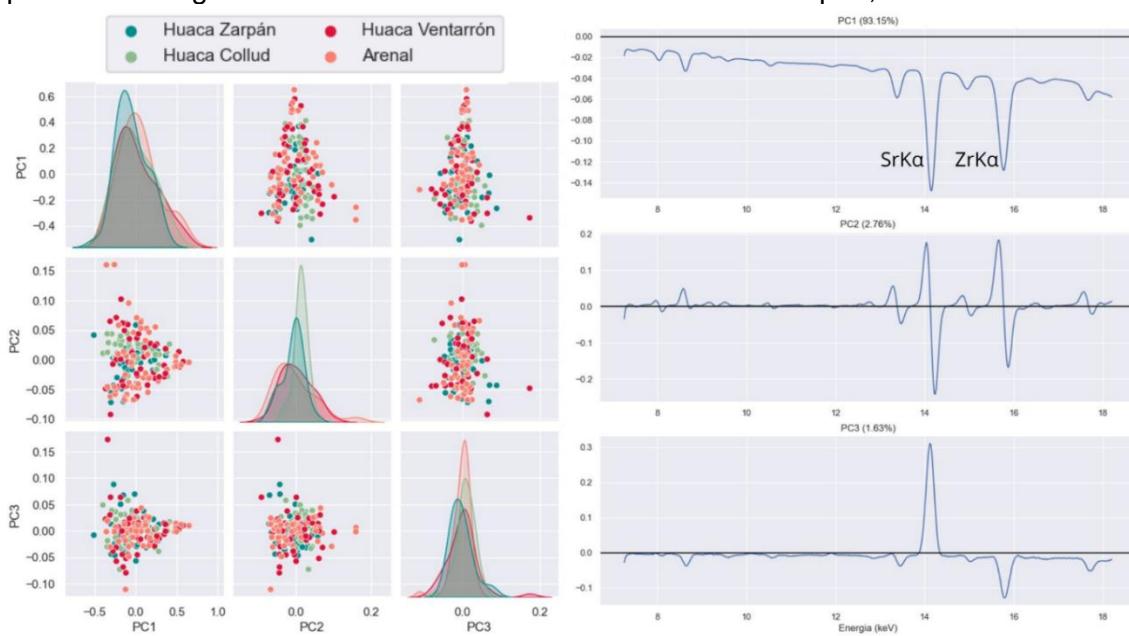


Figura 49 – Scores e Loadings com a região dos elementos: Cu, Zn, Rb, Sr, Y e Zr, das pastas dos fragmentos cerâmicos de Arenal e das Huacas Zarpán, Collud e Ventarrón.



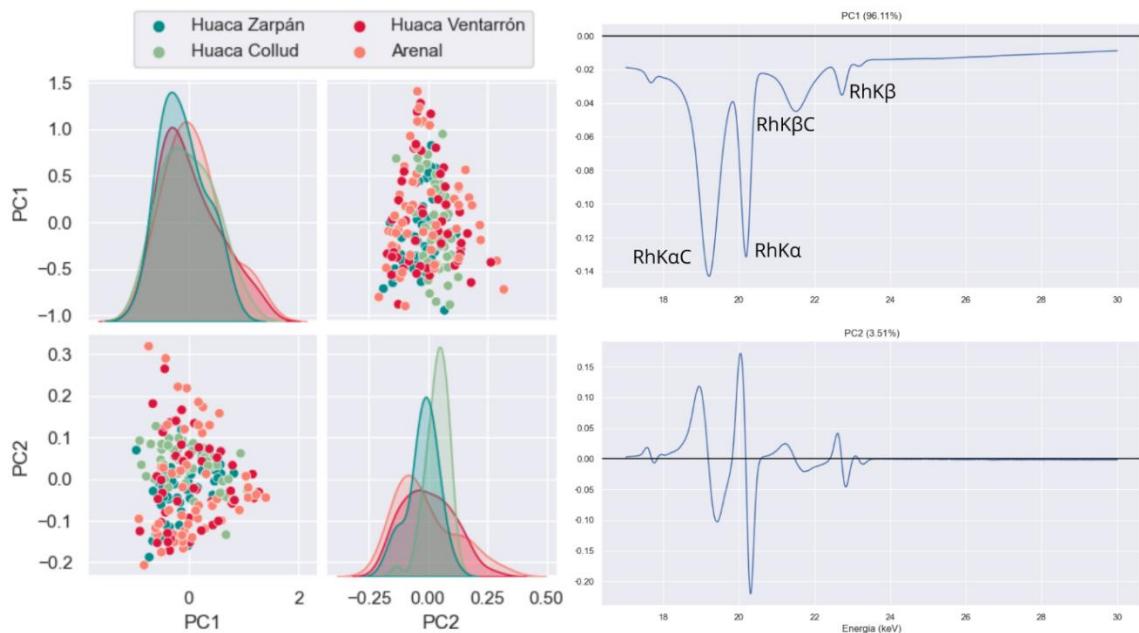
Pelas Figura 48, nota-se que não há diferenciação entre a pasta dos fragmentos com relação ao elemento Ca, onde as duas componentes principais explicam 98,09% da variância observada. Pela Figura 49, pode se observar que

mesmo considerando os elementos minoritários, não há uma distinção clara entre os grupos dos fragmentos cerâmicos, indicando que, estatisticamente, as pastas desses fragmentos são semelhantes entre si. Esse resultado reforça o observado nas análises anteriores tanto com o espectro inteiro quanto com a região do Ca. A análise dos Loadings mostra que as três primeiras componentes principais explicam 97,54% da variância.

Embora não haja uma diferenciação clara, observa-se uma pequena diferença na distribuição/comportamento das amostras com relação a pasta cerâmica. As amostras do conjunto Collud-Zarpán tendem a estar mais concentradas e agrupadas, enquanto as do conjunto Ventarrón-Arenal apresentam uma distribuição mais dispersa, indicando uma maior similaridade entre as amostras de cada dupla de sítio. No entanto, é importante ressaltar que ambos os conjuntos se sobreponem como um todo.

Para estudar a influência da geometria do fragmento nas medidas, bem como a influência da sua composição química, foi realizado a PCA somente com a região do espalhamento Compton e Rayleigh, como mostra a Figura 50.

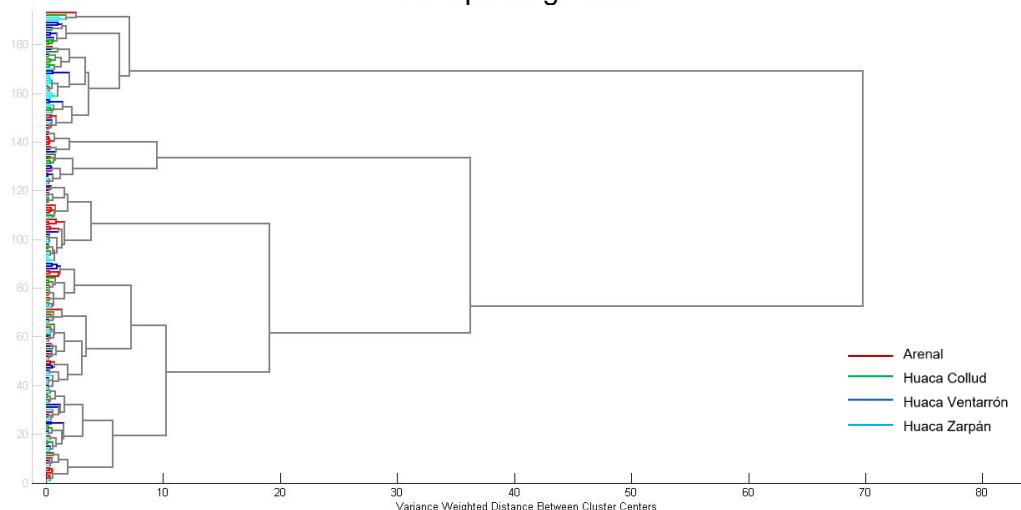
Figura 50 – Scores e Loadings com a região de espalhamento das pastas dos fragmentos cerâmicos de Arenal e das Huacas Zarpán, Collud e Ventarrón.



Os resultados apresentados são coerentes com os resultados obtidos anteriormente, indicando que a geometria da amostra não é um fator decisivo na diferenciação entre os fragmentos cerâmicos. A análise dos Loadings mostra que as duas primeiras componentes principais explicam 99,62% da variância.

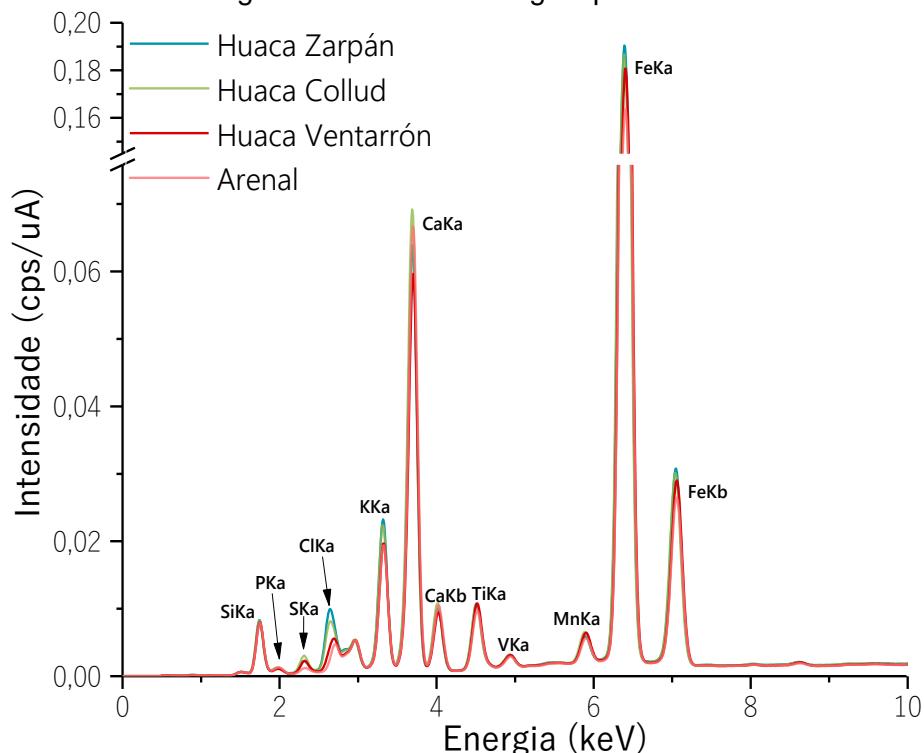
A Figura 51 mostra o dendrograma feito utilizando o espectro inteiro. Nota-se a congruência entre os dados obtidos com PCA e HCA, não há diferenciação entre a pasta dos fragmentos cerâmicos em relação ao sítio arqueológico.

Figura 51 – Dendrograma referente as análises de espectro inteiro para os quatro sítios arqueológicos.



Ao dividir a faixa de energia das medidas em duas partes, Na-Sc e Ti-U, é possível otimizar a sensibilidade e a resolução da técnica para esses grupos de elementos específicos, o que proporciona uma maior confiabilidade na análise desses elementos. A Figura 52 mostra os espectros representativos, feito com a média de todos os fragmentos medidos de cada sítio para a faixa de Na-Sc.

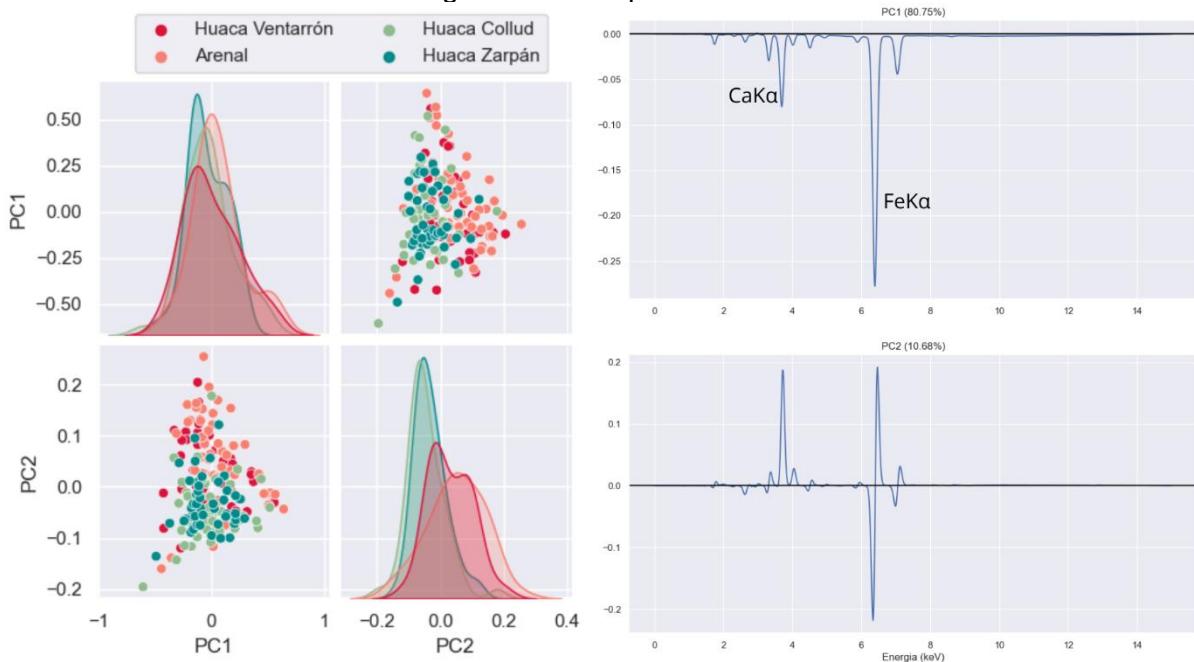
Figura 52 – Espectro médio representativo de cada sítio arqueológico, feito com as medidas de todos os fragmentos da mesma região para a faixa de Na-Sc.



Através do espectro médio é possível observar que, para a pasta cerâmica, os fragmentos dos sítios Huaca Collud e Huaca Zarpán apresentam maior intensidade de K e Cl que os fragmentos da Huaca Ventarrón e Arenal.

Realizar as análises de PCA para o espectro obtido na faixa de Na-Sc, de 0 a 20keV, garante uma maior confiabilidade nos resultados influenciados pelos elementos leves, como o Ca e o K por exemplo. Portanto, a Figura 53 mostra a PCA realizada com o espectro inteiro para esta faixa.

Figura 53 – Scores e Loadings com o espectro inteiro da faixa de elementos leves, para os fragmentos dos quatro sítios.

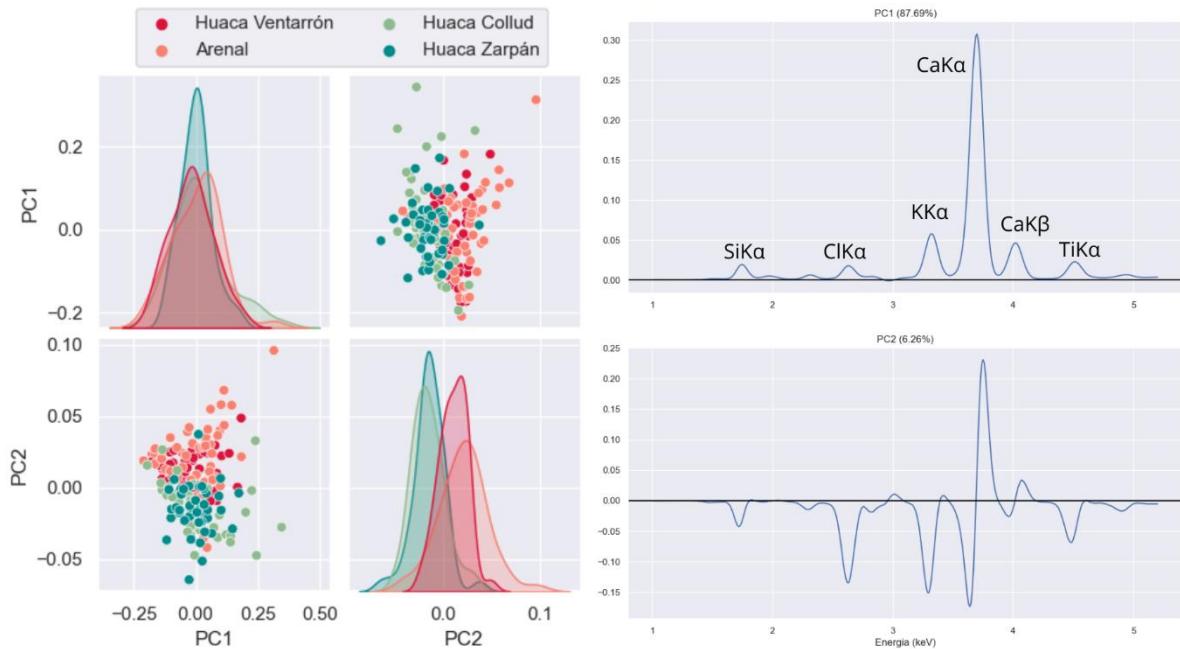


Os resultados obtidos com o espectro inteiro para faixa Na-Sc (Figura 53) mostram uma semelhança com os da faixa de Ti-U, mas uma tendência de agrupamento já pode ser observada. Observa-se uma sobreposição das pastas fragmentos cerâmicos de diferentes sítios, e esse resultado se dá principalmente pelo Fe e pelo Ca. A análise dos Loadings mostra que as duas primeiras componentes principais explicam 91,43% da variância.

A Figura 54 mostra a PCA apenas com a parte inicial do espectro, até 5keV, retirando a influência do Fe que é um elemento também medido na faixa Ti-U. Os resultados da Figura 54 mostram que, embora as pastas dos fragmentos dos quatro sítios apresentem sobreposição geral, há uma tendência mais evidente de agrupamento entre os fragmentos de cada sítio e uma pequena, mas clara diferenciação entre os fragmentos da Huaca Ventarrón e seu setor associado, Arenal com os demais sítios, Huaca Collud e Huaca Zarpán. A análise dos Loadings mostra

que as duas primeiras componentes principais explicam 93,95% da variância observada.

Figura 54 – Scores e Loadings para a faixa de energia de 0 a 5 keV do espectro para os fragmentos dos quatro sítios.

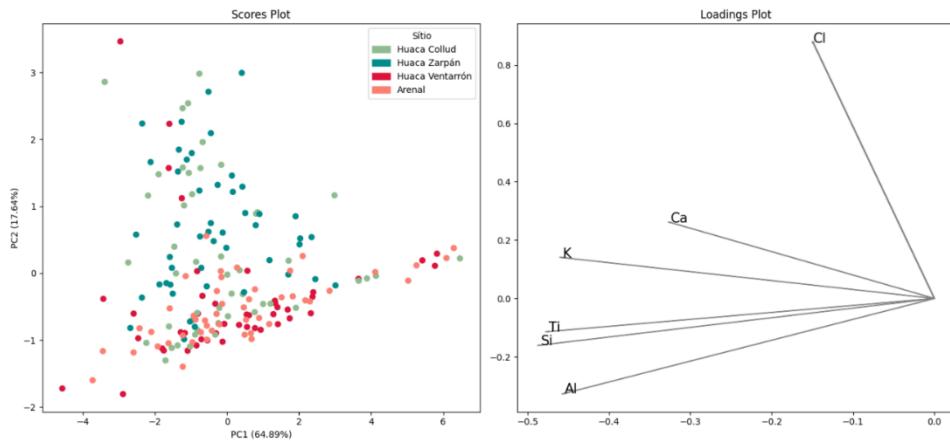


Através das análises de PCA e HCA com os espectros das duas faixas de energia, Na-Sc e Ti-U, não foi possível identificar uma diferenciação significativa entre as pastas dos fragmentos cerâmicos dos quatro sítios arqueológicos. Assim, foram realizadas análises complementares de PCA utilizando a intensidade líquida dos elementos encontrados e pré-processamento *autoscale*.

Levando em consideração a tendência de diferenciação entre o conjunto de fragmentos das Huacas Collud e Zarpán com os da Huaca Ventarrón e Arenal apresentada na Figura 54, foram realizadas análises de PCA com a intensidade dos elementos. As análises de PCA com as intensidades dos elementos encontram-se no Apêndice A.2. Os resultados obtidos com as intensidades dos elementos coincidem e corroboram os resultados obtidos com as análises anteriores de espectro inteiro para ambas as faixas de energia. Conforme demonstrado no trabalho de Araujo, (2021), análise multivariada com análise de intensidades dos elementos e com o espectro inteiro geram resultados similares.

No entanto, a tendência de separação observada para os elementos da faixa de Na-Sc foi evidenciada em algumas análises, como mostra a PCA com a intensidade dos elementos Cl, Ca, Si, Ti, Al e K, na Figura 55.

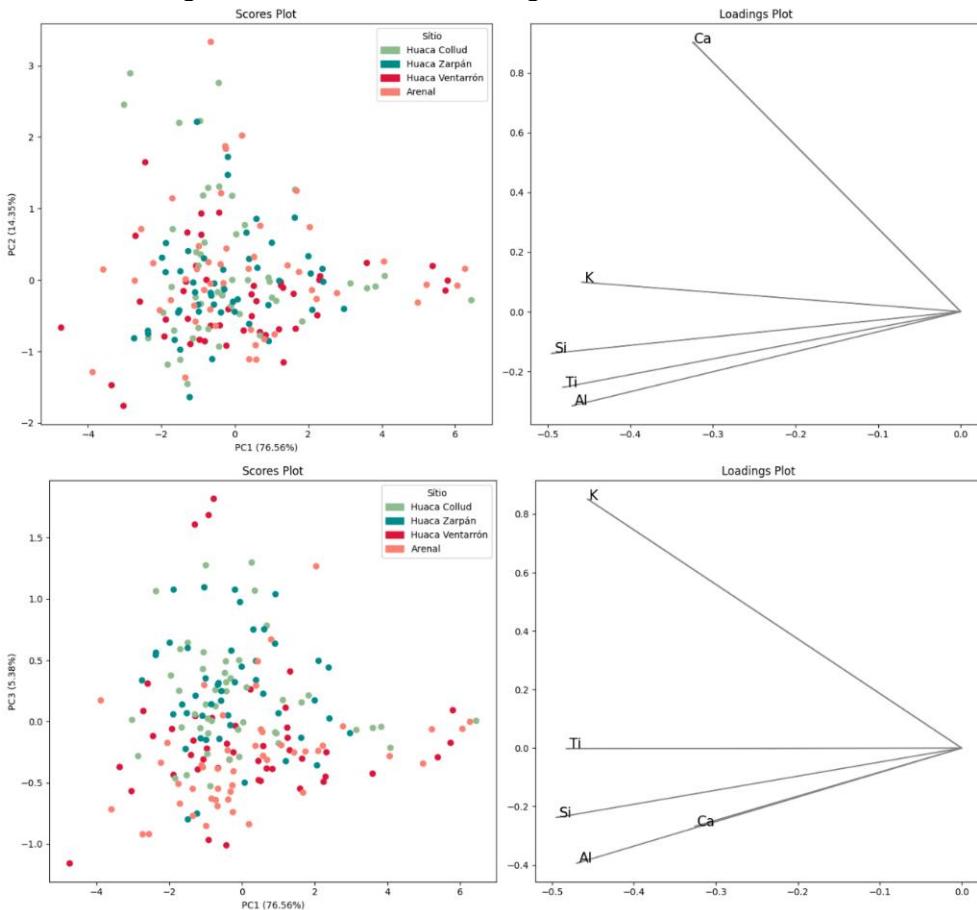
Figura 55 – Scores e Loadings realizados com as intensidades dos elementos Cl, Ca, K, Si, Ti e Al.



Os resultados apresentados na Figura 55, mostram uma clara diferenciação entre o conjunto de fragmentos de Collud-Zarpán e os fragmentos de Ventarrón-Arenal. Essa separação se dá principalmente pela maior influência de Cl no conjunto de fragmentos das Huacas Zarpán e Collud. As duas primeiras componentes principais explicam 82,53% da variância observada.

A Figura 56 apresenta a análise de PCA sem a influência do Cl, sendo realizada apenas com os elementos Ca, K, Si, Ti e Al.

Figura 56 – Scores e Loadings com Ca, K, Si, Ti e Al.



Nas análises de PC1 x PC2 observam-se resultados semelhantes aos apresentados nas análises de espectro inteiro, sem diferenciação entre os fragmentos cerâmicos em relação ao sítio arqueológico de origem. No entanto, a relação PC1 x PC3 indica o agrupamento entre os fragmentos da Huaca Zarpán com os provenientes da Huaca Collud, assim como os fragmentos de Arenal com os provenientes da Huaca Ventarrón. Esse resultado é semelhante ao observado na Figura 54. A tendência de separação entre os fragmentos de Arenal e Huaca Ventarrón em relação aos fragmentos das Huacas Zarpán e Collud ocorre principalmente devido à maior influência dos elementos Ca, Si e Al no conjunto Collud-Zarpán e K no conjunto Ventarrón-Arenal. Esse resultado corrobora com o observado nos espectros médios (Figura 52), no qual as médias dos sítios Huaca Ventarrón e Arenal apresentam maior intensidade do elemento K. As três componentes principais dessa análise explicam 96,29% da variância observada.

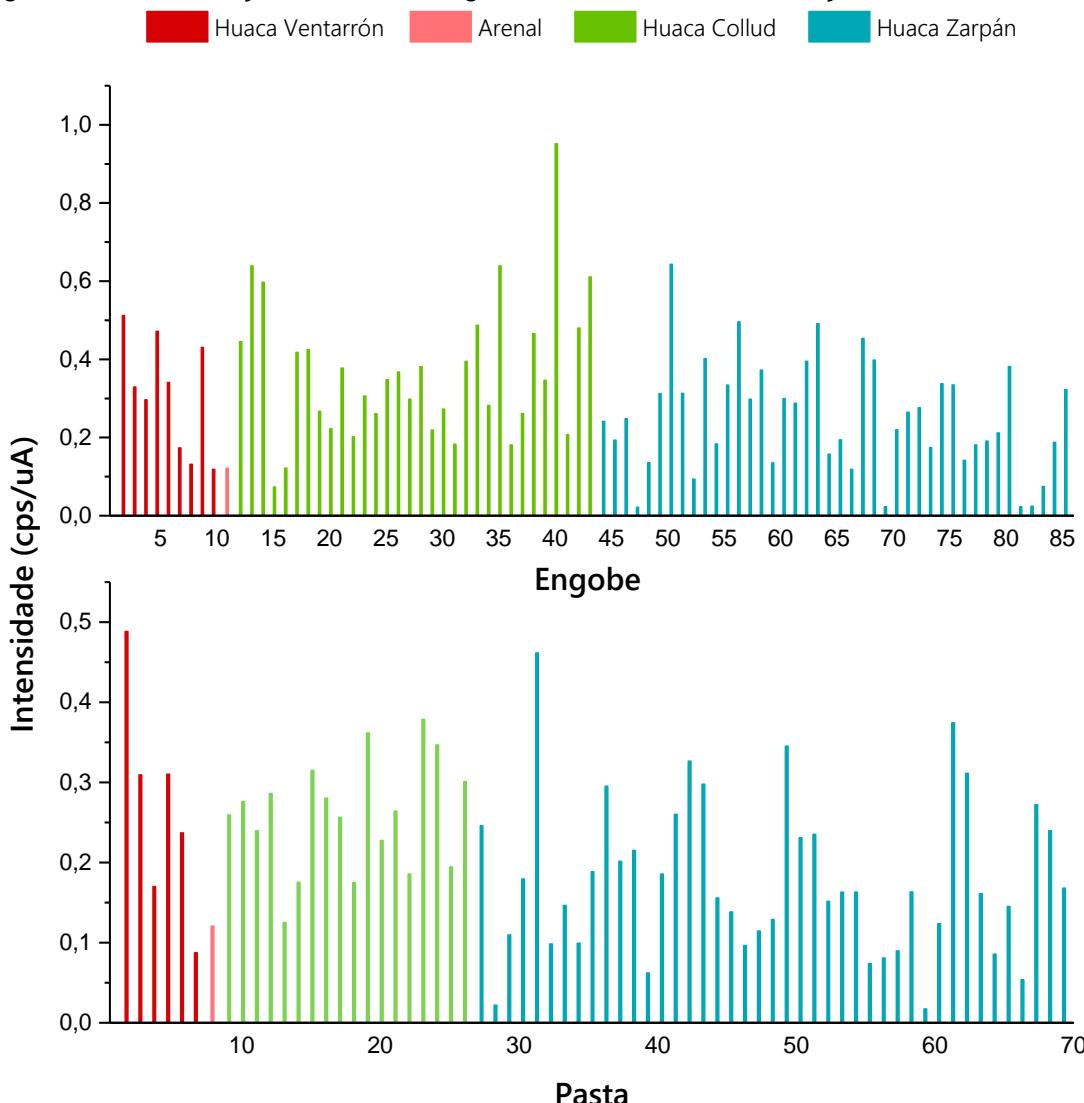
7.1.1.1 De onde vem o Cl?

As Figura 46 e 52, que representam os espectros para as duas faixas de medida (Ti-U e Na-Sc, respectivamente), revelam uma notável variação do elemento Cl. Dada a particularidade desse elemento, a Figura 57 mostra a distribuição de Cl nos fragmentos cerâmicos com relação ao sítio de origem e a presença desse elemento tanto na pasta quanto no engobe.

A Figura 57 mostra que a presença do Cl, em relação à quantidade de fragmentos em que aparece e a intensidade medida, é significativamente mais elevada no engobe do fragmento cerâmico. Além disso, observa-se uma maior ocorrência nos fragmentos provenientes de Huaca Zarpán e Huaca Collud.

Como esse elemento não é um componente natural de argilas em si, sua presença pode ser resultado de diversos fatores, como contaminação ambiental, processos de intemperismo e salinização ou, em contextos arqueológicos, práticas culturais que envolviam a utilização da água salgada na confecção dos artefatos cerâmicos ou a utilização do sal (BÉARAT *et al.*, 1989; MOLERA *et al.*, 1998; BULIAN *et al.*, 2024).

Figura 57 – Distribuição de Cl nos fragmentos cerâmicos em relação aos sítios de origem.



A costa norte do Peru é caracterizada por um rico ambiente marinho e o clima, especialmente na região de Lambayeque, é caracterizado como desértico ou semiárido. Essa combinação favorece a salinização do solo, uma vez que há menos precipitação para lavagem e transporte dos sais, enquanto a elevada taxa de evaporação tende a concentrá-los nos solos e na água superficial. A salinização é um fenômeno que consiste principalmente na acumulação de sais solúveis em água no solo, como sais de potássio (K^+), magnésio (Mg^{2+}), cálcio (Ca^{2+}), cloreto (Cl^-), sulfato (SO_4^{2-}), carbonato (CO_3^{2-}) e bicarbonato (HCO_3^-) (ALVA, C. A. *et al*, 1997; FLORES, 2015; NÚÑEZ, S. *et al*, 2006).

A salinização pode ocorrer de forma natural, especialmente em solos baixos e planos que são periodicamente inundados por rios ou quando o nível das águas subterrâneas é raso, fazendo com que a água suba à superfície por capilaridade. Além disso, a salinização também pode ocorrer por processos antrópicos

associados ao sistema de irrigação, pois, devido as condições desérticas da costa peruana, a agricultura é desenvolvida exclusivamente por esse método.

Ambos os processos estão presentes na costa peruana, como demonstram os estudos de Alva *et al.* (1997), Flores (2015) e Núñez *et al.* (2006). Nessa região, a proximidade do litoral (Figura 27) favorece a ação da brisa marinha e a intrusão de água salina, fatores que, combinados com problemas de drenagem decorrentes das características geomorfológicas locais, contribuem para esse fenômeno.

Além disso, devido à localização em uma região de clima semiárido, outro processo que pode estar relacionado à presença de cloro nos fragmentos cerâmicos, pode ser a formação de evaporitos. Os evaporitos se formam em ambientes de clima seco, onde as altas taxas de evaporação das águas favorecem a formação de salmouras, a partir das quais os minerais evaporíticos se precipitam. A ocorrência deste elemento nas cerâmicas analisada pode ser o produto de processos de intemperismo associados à circulação de soluções ricas em cloreto e ao transporte desses constituintes para os fragmentos de cerâmica, precipitando-se como evaporitos (SILVA *et al.*, 2000; FERRERAS *et al.*, 2015; TSANTINI *et al.*, 2015; FUSARO *et al.*, 2019; GROOT *et al.*, 2023). Entre os principais minerais evaporíticos, por ordem de deposição, destacam-se os carbonatos, como a calcita (CaCO_3) e a dolomita ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$), os sulfatos, como a anidrita (CaSO_4) e a gipsita/gesso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), e os cloretos, como a halita (NaCl) e a silvita (KCl), entre outros (WARREN, 2006; WARREN, 2016).

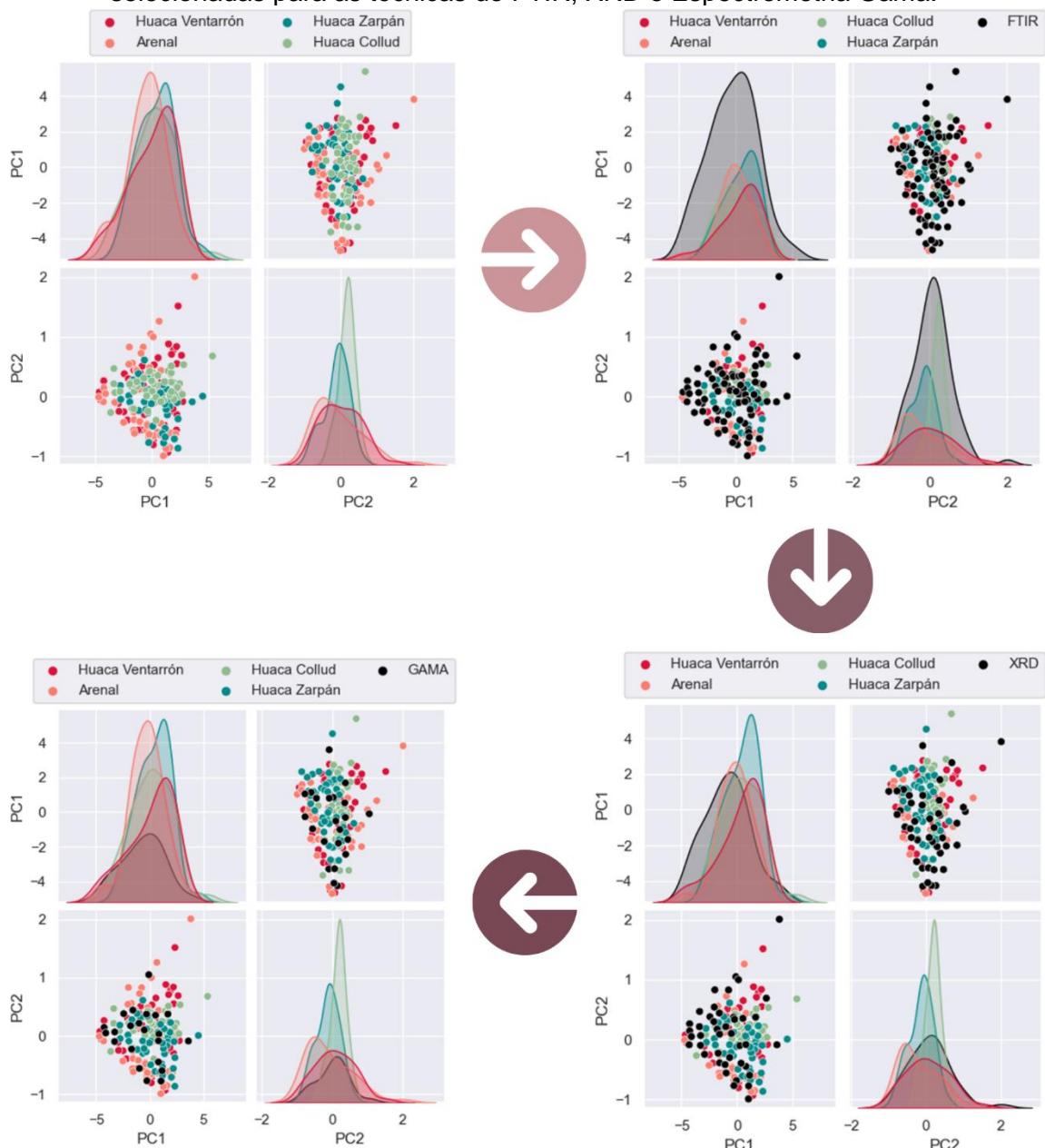
Para este caso, como a técnica de EDXRF empregada não detecta Na, pode-se inferir que a presença de Cl seja atribuída à halita. Além disso, a Figura 56 revela uma maior influência do elemento K nos fragmentos do conjunto Collud-Zarpán, que são também os sítios com a maior incidência de Cl. Isso sugere a possível precipitação de silvita e aponta para uma diferença na interação do intemperismo entre esses dois conjuntos. Vale ressaltar que essa região é caracterizada por plantações com irrigação artificial nos arredores de Huaca Collud e Huaca Zarpán, conforme mostrado na Figura 28.

Assim, o Cl identificado pode ser devido aos resquícios de contaminação pós-deposicional baseado na salinização do solo e/ou ação humana, ocorrência de evaporitos através do intemperismo ou práticas culturais envolvendo a água do mar ou sal.

7.1.2 Composição Mineralógica e Radioisotópica

A amostragem estratégica para a aplicação das técnicas de XRD, FTIR e espectrometria gama foi conduzida com base na análise de PCA, utilizando os dados espectrais da faixa de Ti-U obtidos por EDXRF. As amostras selecionadas para as análises subsequentes estão indicadas na Figura 58.

Figura 58 – PCA com o espectro inteiro (Ti-U) obtidos por EDXRF e as amostras selecionadas para as técnicas de FTIR, XRD e Espectrometria Gama.

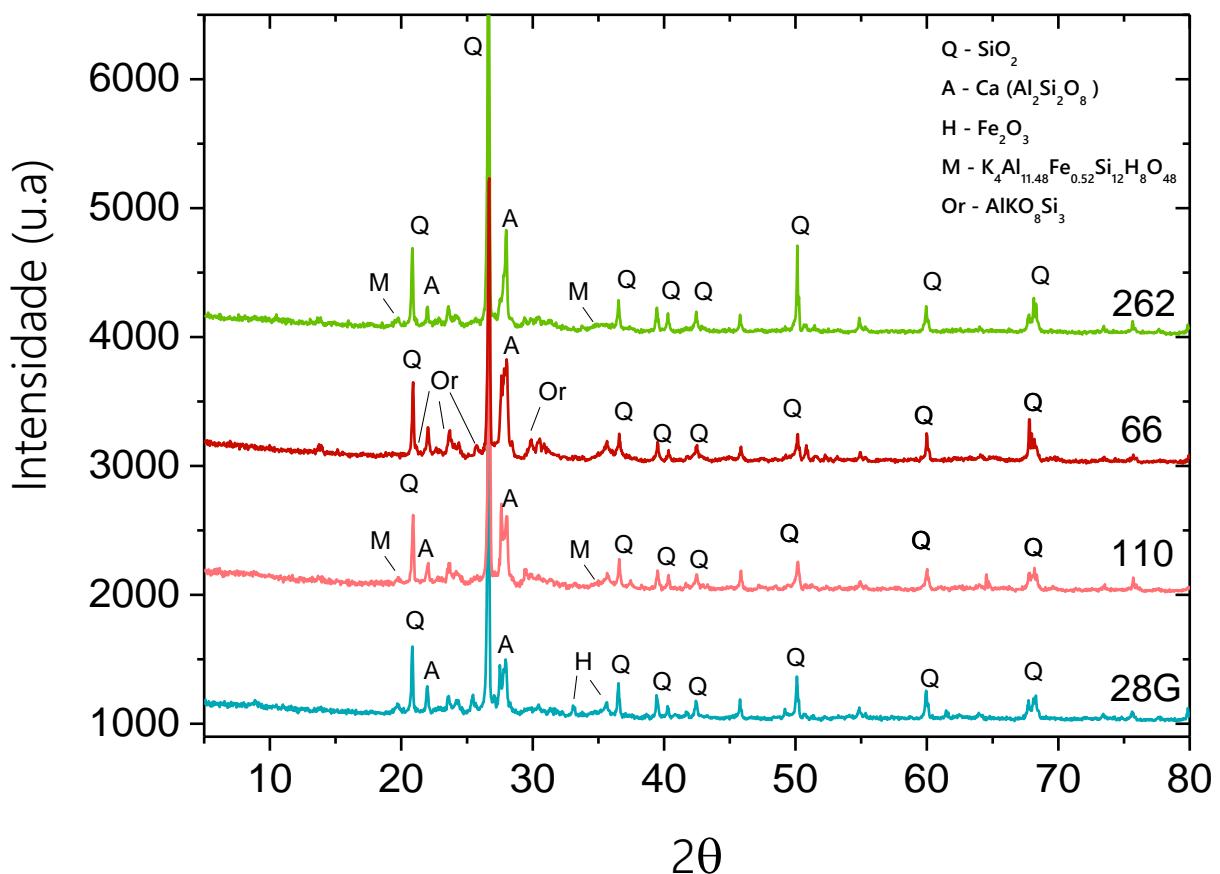


Conforme observado na Figura 58, as amostras foram selecionadas de maneira a representar estatisticamente o sítio arqueológico, com o objetivo de abranger a maior variabilidade estatística possível dentro de um mesmo local.

A identificação dos compostos presentes no material cerâmico possibilita a determinação de uma faixa de temperatura de queima da cerâmica devido às diversas transições de fases cristalográficas assumidas por estes materiais em função da temperatura. A identificação de determinados compostos indica que a cerâmica foi queimada a uma temperatura igual ou superior a temperatura de formação daquele composto. Para isso, as técnicas de difração de raios X, transformada de Fourier no infravermelho foram utilizadas para identificar a mineralogia presente na pasta cerâmica, e com isso, determinar possíveis faixas de temperatura e atmosfera de queima dos artefatos cerâmicos, como demonstra os resultados a seguir.

A Figura 59 apresenta difratogramas representativos dos quatro sítios arqueológicos estudados. Os demais difratogramas se encontram no Apêndice B – Difração de Raios X.

Figura 59 – Difratogramas para as amostras 28G da Huaca Zarpán, 262 da Huaca Collud, 66 da Huaca Ventarrón e 110 de Arenal, onde Q – Quartzo; A – Silicato de cálcio alumínio; H – Óxido de Ferro; M – Muscovita e Or – Ortoclásio.



Pela análise de XRD foi possível identificar os seguintes minerais:

- Fe_2O_3 – Hematita;
- $\text{K}(\text{AlSi}_3)\text{O}_8$ – Ortoclásio;
- $\text{Ca}(\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8)$ – Anortita;
- SiO_2 – Quartzo;
- $(\text{K}, \text{H}_3\text{O})(\text{Al}, \text{Mg}, \text{Fe})_2(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{10}[(\text{OH})_2, (\text{H}_2\text{O})]$ – Ilita;
- $\text{KAl}_2(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH}, \text{F})_2$ – Muscovita;
- CaCO_3 – Calcita.

A Tabela 9 contém os minerais encontrados e a percentagem em cada amostra calculadas a partir dos difratogramas.

Tabela 9 – Percentagem dos minerais (e respectivos desvios entre parênteses) Quartzo, Anortita, Ortoclásio, Hematita, Calcita, Ilita e Muscovita nas amostras de Huaca Zarpán, Huaca Collud, Huaca Ventarrón e Arenal.

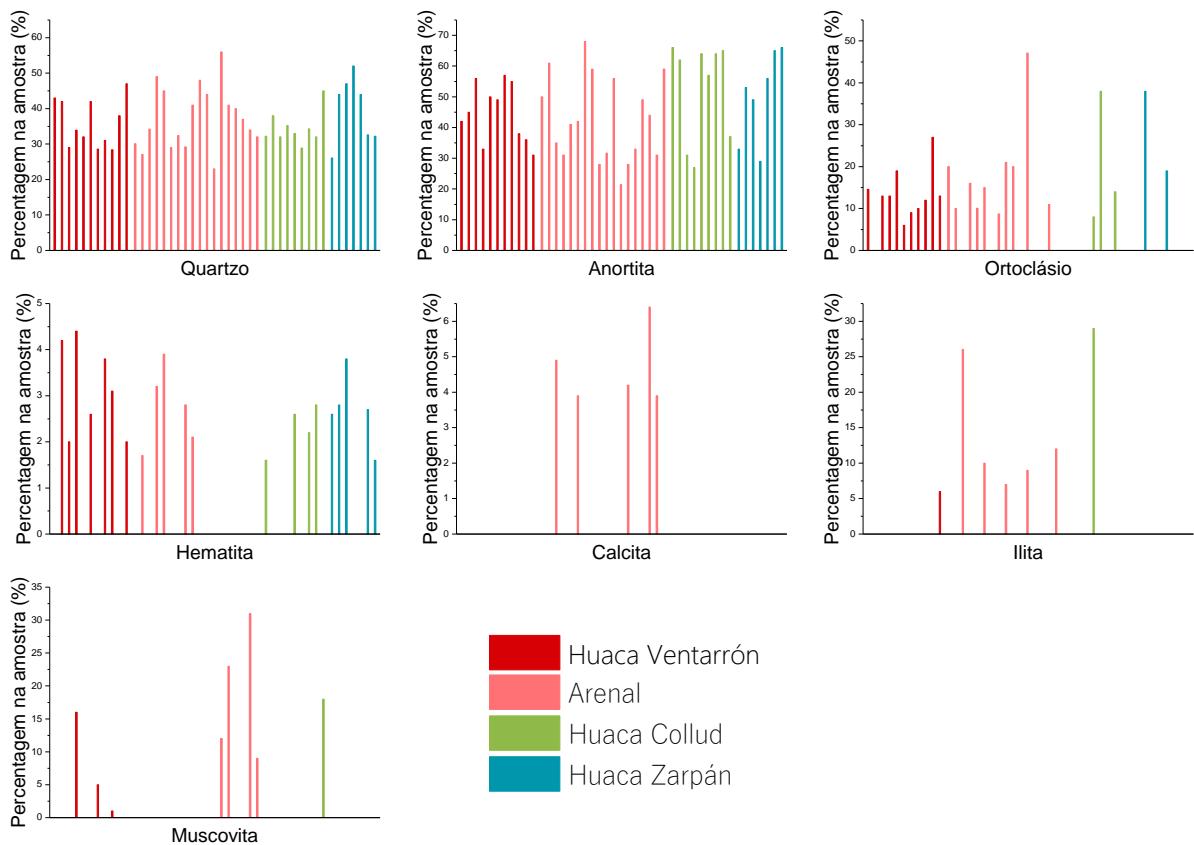
Sítio	Amostra	Percentagem do mineral na amostra						
		Quartzo	Anortita	Ortoclásio	Hematita	Calcita	Ilita	Muscovita
Huaca Zarpán	28A	26,1 (4)	33 (1)	38 (1)	2,6 (2)			
	28G	44 (1)	53 (1)		2,8 (2)			
	65G	47 (1)	49 (1)		3,8 (3)			
	82B	52 (1)	29 (1)	19 (1)				
	106C	44 (1)	56 (1)					
	106F	32,6 (5)	65 (1)		2,7 (2)			
Huaca Collud	209	32,2 (5)	66 (1)		1,6 (2)			
	215B	38 (1)	62 (1)					
	216	32 (1)	31 (1)	8 (1)		29 (1)		
	222A	35,2 (5)	27 (1)	38 (1)				
	238B	33,0 (5)	64 (1)		2,6 (2)			
	242	28,9 (4)	57 (1)	14 (1)				
	248A	34,3 (5)	64 (1)		2,2 (2)			
	252E	32 (1)	65 (1)		2,8 (2)			
	262A	45 (1)	37 (1)					18 (1)

Sítio	Amostra	Percentagem do mineral na amostra						
		Quartzo	Anortita	Ortoclásio	Hematita	Calcita	Ilita	Muscovita
Arenal	539A	30,1 (5)	50 (1)	20 (1)				
	534B	27,1 (4)	61 (1)	10 (1)	1,7 (2)			
	528A	34,2 (4)	35 (1)			4,9 (3)	26 (1)	
	515	49 (1)	32 (1)	16 (1)	3,2 (2)			
	514	45 (5)	41 (1)	10,1 (4)	3,9 (2)			
	321	29 (1)	42 (1)	15 (1)		3,9 (4)	10 (1)	
	319P	32,4 (5)	68 (1)					
	319M	29,2 (5)	59 (1)	8,7 (3)	2,8 (2)			
	319K	41 (1)	28 (1)	21 (1)	2,1 (2)		7 (1)	
	319I	48 (1)	31,7 (4)	20 (1)				
	319H	44 (1)	56 (1)					
	319F	23,0 (3)	21,4 (4)	47,08 (1)			9 (1)	
	319E	56 (1)	28 (1)			4,2 (3)		12 (1)
	319C	41 (1)	33 (1)		2,9 (2)			23 (1)
	319B	40 (1)	49 (1)	11 (1)				
Huaca Ventarrón	319A	37,0 (5)	44 (1)			6,4 (3)	12 (1)	
	299	34 (2)	31 (1)			3,9 (2)		31 (1)
	110	32 (1)	59 (1)					9 (1)
	71E	43 (2)	42 (1)	14,6 (5)				
	71D	42 (1)	45 (2)		4,2 (3)			
	71C	29 (2)	56 (1)	13 (1)	2,0 (2)			
	68B	33,9 (4)	33 (1)	13 (1)	4,4 (2)			16(1)
	66A	32 (1)	50 (1)	19 (1)				
	63C	42 (2)	49 (1)	6 (1)	2,6 (3)			
	63B	28,6 (5)	57 (1)	9 (1)				5 (1)
	63A	31 (1)	55 (1)	10 (1)	3,8 (2)			
	40	28,4 (4)	38 (1)	12 (1)	3,1 (2)			1/8 (1)
	39	38 (1)	36 (1)	27 (2)				
	17B	47 (2)	31 (1)	13 (1)	2,0 (2)		6 (1)	

Nota-se que quartzo e anortita foram encontrados em todas as amostras analisadas, enquanto ortoclásio, ilita, hematita e muscovita foram encontradas em apenas alguns fragmentos. Especificamente, a calcita foi encontrada na pasta de apenas quatro fragmentos do sítio Arenal. Para melhor visualização dessa variabilidade com relação ao sítio arqueológico de origem, a Figura 60 apresenta os dados da Tabela 9.

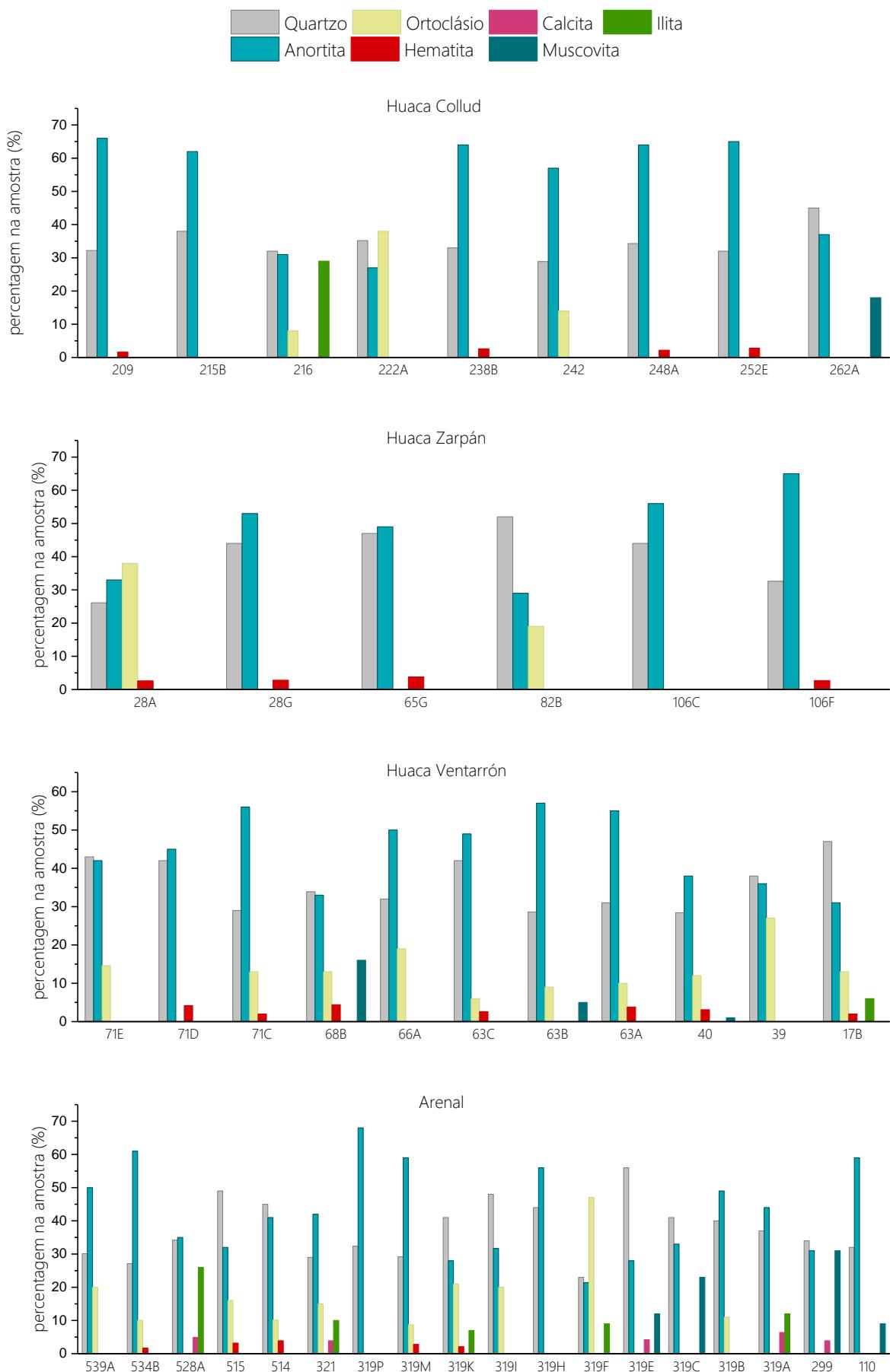
Através dos gráficos da Figura 60 nota-se a ocorrência dos minerais com relação aos sítios arqueológicos estudados, como por exemplo, a calcita que foi encontrada somente na pasta dos fragmentos de Arenal. A ilita aparece majoritariamente na pasta dos fragmentos de Arenal, enquanto hematita, muscovita e ortoclásio aparecem majoritariamente na pasta dos fragmentos de Arenal e Huaca Ventarrón.

Figura 60 – Variação dos minerais encontrados em relação ao sítio de proveniência do artefato cerâmico.



A Figura 61 apresenta gráficos para avaliar a variabilidade dos minerais encontrados com relação à pasta do fragmento cerâmico e aos sítios arqueológicos de origem.

Figura 61 – Variabilidade dos minerais com relação a amostra onde foram medidos.



Nota-se a relação entre quartzo e anortita, pois quanto mais alta a percentagem de anortita, menor será a de quartzo. Apenas duas amostras apresentam mais de 20% de ilita, sendo um fragmento proveniente de Huaca Collud e o outro de Arenal. Apenas três amostras apresentam maior percentagem de ortoclásio, sendo um fragmento de Huaca Collud, Huaca Zarpán e Arenal. A amostra 299 de Arenal é a única que apresenta a percentagem de muscovita maior que 30%, equivalente ao quartzo e anortita.

A Tabela 10 apresenta a distribuição das amostras nas diferentes combinações mineralógicas.

Tabela 10 – Distribuição das amostras nos grupos mineralógicos identificados, onde Q – quartzo, An – anortita, O – ortoclásio, H – hematita, I – ilita, C - calcita e Mc – muscovita.

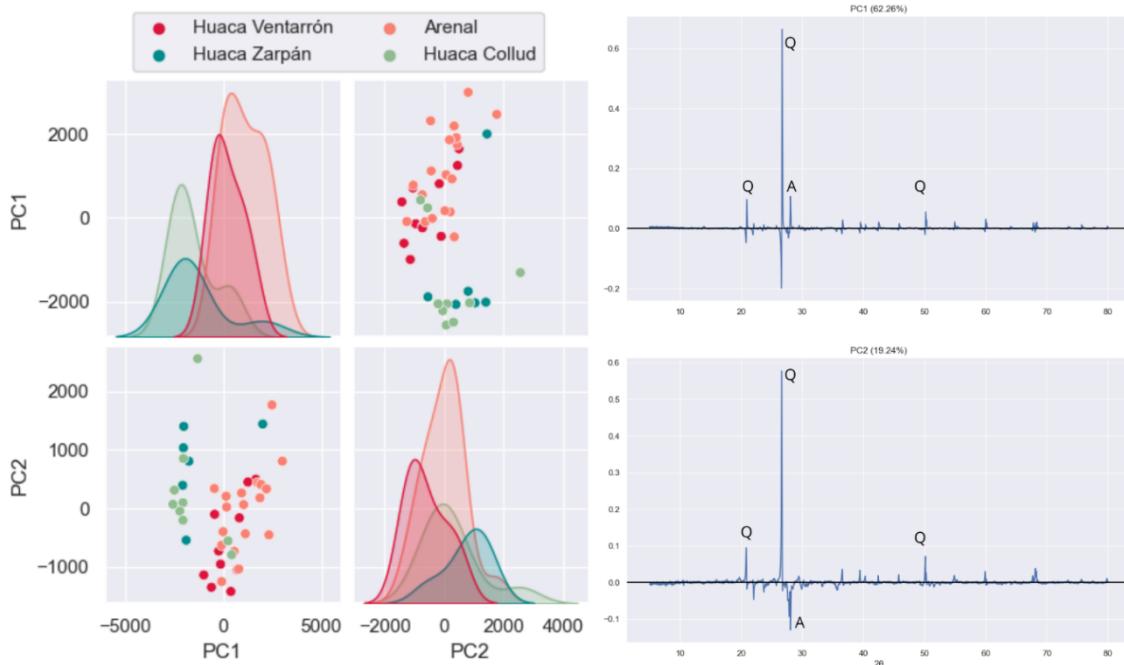
Grupo	Minerais	Amostras			
		Huaca Zarpán	Huaca Collud	Huaca Ventarrón	Arenal
1	Q + An + O + H	28A		71C, 63C, 63A	534B, 515, 514, 319M
2	Q + An + H	28G, 65G, 106F	209, 238B, 248A, 252E	71D	
3	Q + An + O	82B	222A, 242	71E, 66A, 39	539A, 319I, 319B
4	Q + An	106C	215B		319P, 319H
5	Q + An + O + I		216		319F
6	Q + An + Mc		262A	17B	319K, 110
7	Q + An + C + I/Mc			63B	528A, 319E, 319A, 299
8	Q + An + O + C + I				321
9	Q + An + H + Mc				319C
10	Q + An + O + H + I			40, 68B	

Pela Tabela 10 é possível observar que o grupo 3, com quartzo, anortita e ortoclásio é o único grupo mineralógico que contém amostras dos quatro

sítios. O grupo 2, formado por quartzo, anortita e hematita possui mais amostras do conjunto Collud-Zarpán, enquanto o grupo 1 formado por quartzo, anortita, ortoclásio e hematita possui mais amostras do conjunto Ventarrón-Collud.

A análise de PCA (Figura 62) foi realizada para facilitar a visualização e identificação de padrões relacionados à composição e estrutura cristalina.

Figura 62 – Scores e Loadings realizado com o difratograma.



Os resultados mostram uma clara distinção entre a mineralogia da pasta dos fragmentos provenientes de Huaca Ventarrón e Arenal em comparação com os das Huacas Collud e Zarpán. No entanto, as amostras 82B da Huaca Zarpán e 216 e 242 da Huaca Collud se agrupam com Arenal e Huaca Ventarrón. Essa diferenciação é atribuída principalmente pelos picos de quartzo e anortita, que são os minerais mais abundantes na composição mineralógica da pasta cerâmica. A análise dos Loadings mostra que as duas primeiras componentes principais explicam 81,50% da variância observada.

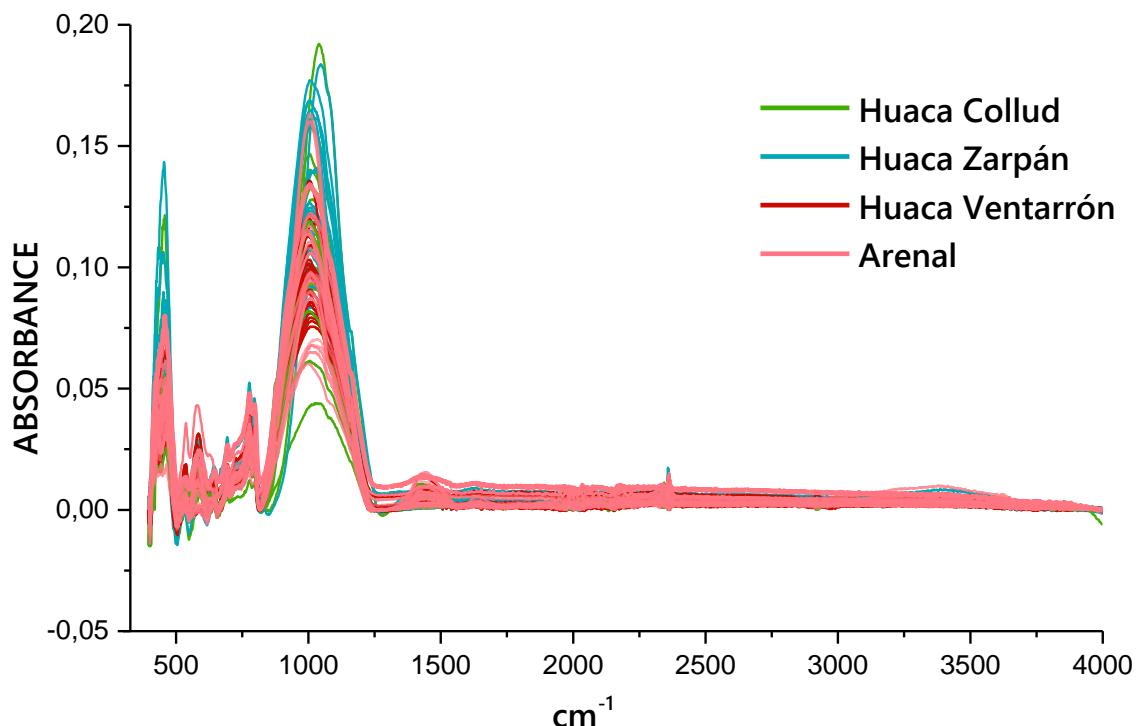
As análises de PCA com os espectros obtidos por EDXRF (Figura 54), revelaram uma tendência de separação entre os fragmentos dos diferentes sítios, influenciado principalmente pelo elemento Ca. Ao realizar análises com a intensidade dos elementos (Figura 56), pela PC3 x PC1, observou-se que os fragmentos de Arenal e Huaca Ventarrón tendem a se distanciar dos fragmentos de Huaca Collud e Huaca Zarpán. Essa separação está associada aos elementos Ca, Al e Si que influenciam mais o conjunto Ventarrón-Arenal, enquanto o elemento K está associado aos fragmentos do conjunto Collud-Zarpán. Considerando que o quartzo (SiO_2) e a

anortita ($\text{Ca}(\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8)$) possuem Ca, Al e Si em sua composição, a diferenciação observada entre os sítios arqueológicos, com base na mineralogia dos fragmentos, corrobora com a tendência de separação observada nas análises de PCA com a faixa dos elementos leves e com a intensidade desses elementos (Figuras 54 e 56).

A principal vantagem da espectroscopia FTIR é sua capacidade de identificar a composição de minerais cristalinos (BARILARO *et al.*, 2005; AKYUZ *et al.*, 2007, 2008), bem como as fases pseudoamorfas da cerâmica de argila cozida (SHOVAL *et al.*, 2011a). Embora o método de XRD seja a técnica tradicionalmente usada para análise mineralógica, não tem sucesso em observar as fases pseudoamorfas da cerâmica de argila cozida, porque elas não têm picos de XRD distintos (HUNT, 2016).

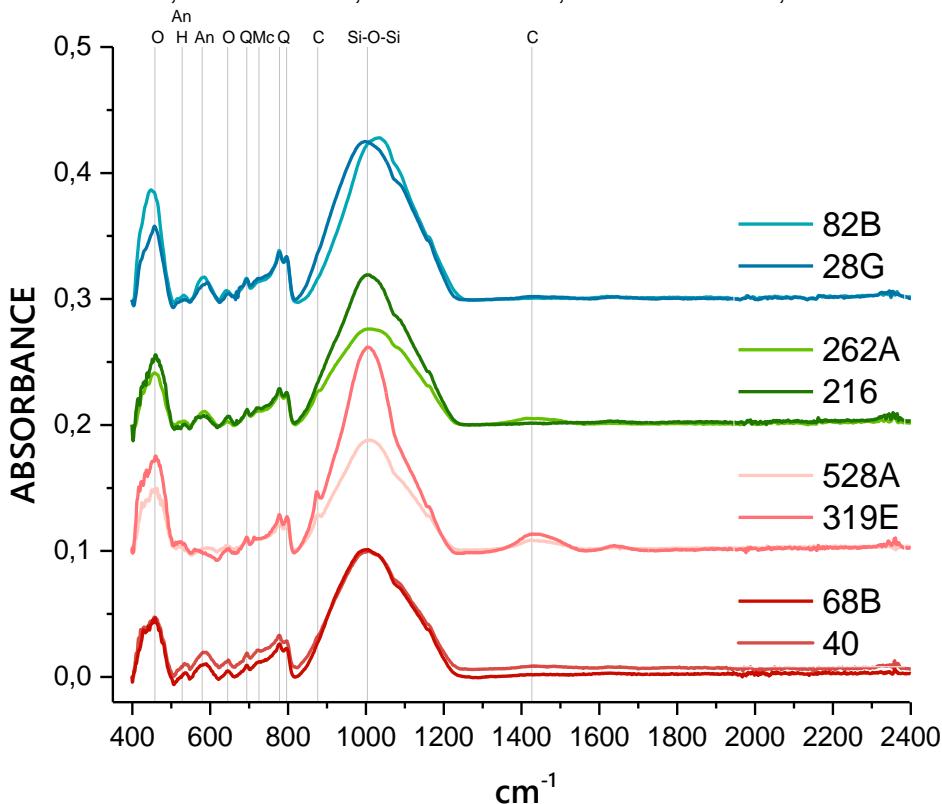
A Figura 63 mostra os espectros da pasta cerâmica das 88 amostras medidas em FTIR.

Figura 63 – Espectros de FTIR da pasta cerâmica de todos os fragmentos analisados.



Através da Figura 63 é possível observar a semelhança entre os fragmentos dos diferentes sítios arqueológicos. A Figura 64 mostra o espectro de FTIR para duas amostras representativas de cada sítio para melhor visualização, os demais espectros e suas respectivas bandas se encontram no Apêndice C.

Figura 64 – Espectro no infravermelho para as pastas das amostras 82B e 28G de Zarpán; 262A e 216 de Collud; 528 e 319E de Arenal; 68B e 40 de Huaca Ventarrón, onde Q – Quartzo; An – Anortita; F – Hematita; O – Ortoclásio; Mc – Muscovita; I – Ilita e C – Calcita.



Os espectros de infravermelho de cerâmicas geralmente apresentam múltiplas bandas de absorção, que refletem a presença de diferentes minerais e fases dentro da matriz cerâmica. A complexidade de matrizes cerâmicas como a deste trabalho, rica em silicatos, resulta em bandas compostas representativas da mistura de minerais presentes.

A identificação das bandas presentes nos espectros de infravermelho se deu com base nos minerais encontrados pela técnica de difração de raios X. Portanto, nos espectros apresentados (Figura 64), notam-se as bandas dubletos de absorção em 777 cm^{-1} e 796 cm^{-1} e a banda em 694 cm^{-1} que representam as deformações do Si – O, indicando a presença do quartzo (BENEDETTO *et al.*, 2002; ANNAMALAI *et al.*, 2020; GOMATHY *et al.*, 2021). A banda próxima a 1000 cm^{-1} está associada ao estiramento assimétrico do silicato (Si – O – Si) resultante das contribuições de diferentes minerais da matéria prima argilosa (DAMJANOVIĆ *et al.*, 2014; MEDEGHINI *et al.*, 2016).

A banda em 535 cm^{-1} refere-se à presença de hematita, e a banda em 577 cm^{-1} é característica da hematita que se desloca para 535 cm^{-1} quando ocorre a

substituição do ferro pelo alumínio (CORNELL; SCHWERTMANN, 2003; MANOHARAN *et al.*, 2007; AKYUZ *et al.*, 2008; GOMATHY *et al.*, 2021).

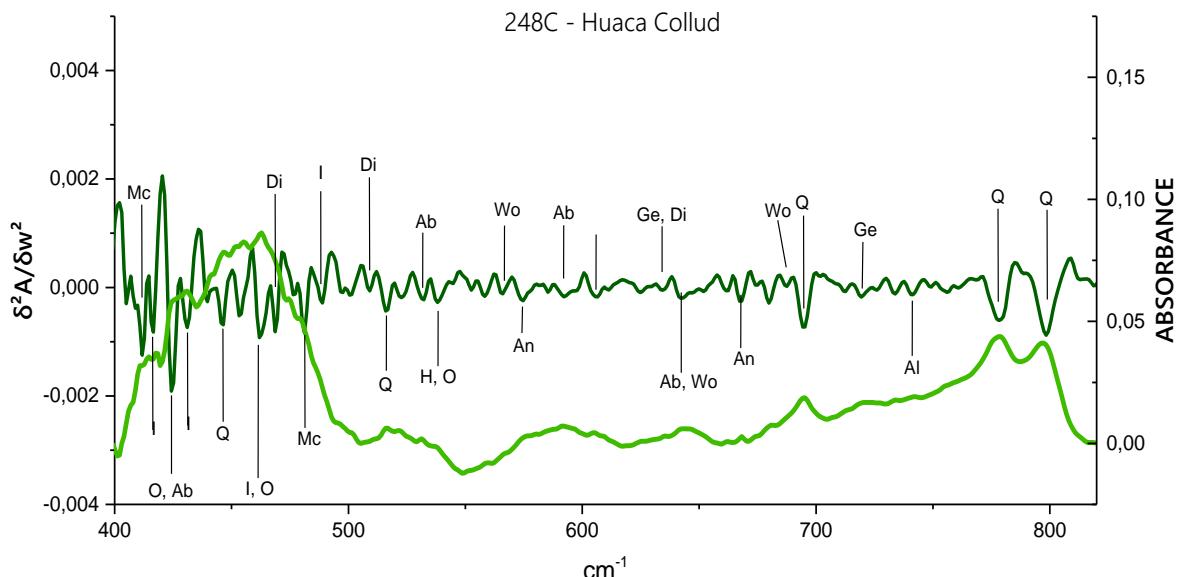
As bandas em 728 cm⁻¹, 647 cm⁻¹, 535 cm⁻¹, 463 cm⁻¹ e 428 cm⁻¹ referem-se ao ortoclásio. As bandas em 540 cm⁻¹, 668 cm⁻¹, 733 cm⁻¹ e 1160 cm⁻¹ indicam a presença da anortita (ANNAMALAI *et al.*, 2020; BENEDETTO *et al.*, 2002; PALANIVEL *et al.*, 2011). As bandas em 1032, 990, 902, 815, 490, 460 e 414 cm⁻¹ indicam a presença da ilita (AKYUZ *et al.*, 2008).

As bandas em 1420-1450 cm⁻¹ são devido ao estiramento de CO₃ e 877 cm⁻¹ devido ao *bending* do CO₃, indicando a dissolução da calcita primária em 650°C que desaparece completamente acima de 800°C (BENEDETTO *et al.*, 2002; PALANIVEL *et al.*, 2011; SANTOS, 2016; DAGHMEHCHI *et al.*, 2023).

Para melhorar a identificação de diferentes minerais e fases menores da cerâmica, os espectros originais foram analisados por segunda derivada. A técnica de segunda derivada nos permite identificar frequências exatas (número de onda) dos componentes de bandas compostas.

A Figura 65 mostra a segunda derivada da amostra 248C Da Huaca Collud e, devido à complexidade da composição mineral da matriz cerâmica, apenas os principais minerais foram identificados.

Figura 65 – Espectro de FTIR e segunda derivada do espectro da amostra 248C da Huaca Collud. As bandas identificadas são: Q – quartzo; H – hematita; I – ilita; O – ortoclásio; Ge – gehlenita; Mc – muscovita; An – anortita; Ab – albita; Di – diópsidio; Wo – wollastonita; C – calcita; MS – metaesmectita e MK – metacaulinita.



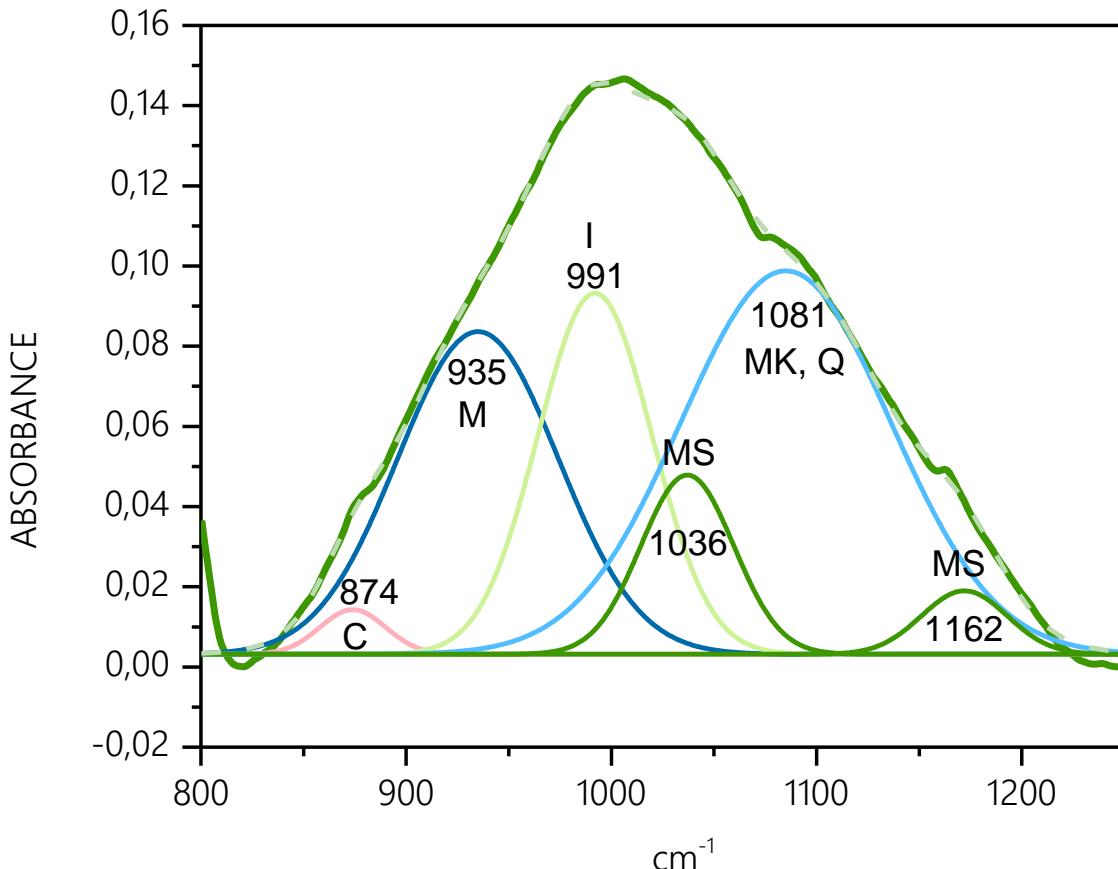
De forma resumida, as frequências características dos minerais, com base nas referências bibliográficas levantadas, encontram-se listados na Tabela 11.

Tabela 11 – Frequências características dos minerais possivelmente presentes nos fragmentos cerâmicos.

Mineral	Frequências características (cm⁻¹)
Quartzo	1160, 1082, 796, 777, 694, 512, 443
Muscovita	1062, 1022, 990, 935, 754, 727, 553, 480, 412
Anortita	1160, 1095, 1062, 950, 758, 733, 668, 575, 540, 482
Ortoclásio	1120, 1040, 1010, 770, 728, 647, 580, 535, 463, 428
Calcita	1420, 877, 714
Illita	1032, 990, 948, 902, 815, 762, 490, 460, 431, 414
Hematita	535, 475
Metaesmectita	1176, 1037, 873, 469
Metacaulinita	1233, 1175, 1085, 466
Gehlenita	1056, 985, 933, 905, 850, 720, 634, 410
Albita	1096, 1032, 990, 784, 762, 742, 723, 648, 588, 530, 425
Diópsidio	1070, 965, 920, 865, 670, 632, 510, 470
Wollastonita	1088, 1064, 1023, 968, 930, 905, 684, 647, 563

Como mencionado, a banda na região de 1000cm⁻¹, associada ao estiramento assimétrico do silicato, é resultado das contribuições de diferentes argilominerais da matéria prima utilizada na fabricação da cerâmica (DAMJANOVIć *et al.*, 2014; MEDEGHINI *et al.*, 2016). Portanto, a Figura 66 ilustra as contribuições dos diferentes argilominerais identificados na amostra 248C e a Tabela 22, no Apêndice C.2, contém as bandas das argilas queimadas referentes às pastas dos demais fragmentos analisados por FTIR.

Figura 66 – Deconvolução do espectro na região do Si-O-Si, onde C – calcita; M – muscovita; I – ilita; MS – metaesmectita; MK – metacaulinita; Q – quartzo.



A existência de quartzo com metacaulinita pode contribuir com uma banda sobreposta em torno de 1084 cm^{-1} . A argila reformada a partir da metaesmectita pode contribuir com um componente sobreposto em $1030\text{--}1040\text{ cm}^{-1}$ (HUNT, 2016).

Durante a queima da cerâmica, a argila primária da matéria prima é transformada em argila queimada. Na queima em temperaturas inferiores a 950°C , a argila queimada é definida como meta-argila (SHOVAL *et al.*, 2011a). A transformação térmica da argila para meta-argila inclui a remoção de água (desidratação) seguida pela exclusão de hidroxilos estruturais (desidroxilação).

A desidratação da água absorvida e intercalar da argila ocorre entre 100 e 350°C . A desidroxilação ocorre em temperaturas mais altas e depende do tipo de argila que compõem a matéria-prima: a argila caulinita desidroxila em aproximadamente $450\text{--}500^{\circ}\text{C}$, formando metacaulinita, caracterizada por uma estrutura ordenada de curto alcance (SHOVAL *et al.*, 2011b). A argila esmectita (montmorilonita) desidroxila em aproximadamente 600°C , e a meta-esmectita com uma estrutura pseudoamorfa é formada (SHOVAL, 1988). A argila ilita é mais estável e desidroxila entre 550 e 900°C para formar a meta-ilita (SHOVAL, 2003; 2013).

Assim, supõem-se que há uma mistura de argilominerais (esmectita, ilita e caulinita) na matéria prima utilizada para a fabricação desses artefatos. Pelos dados apresentados por XRD e FTIR e considerando a estabilidade desse argilomineral, a desidroxilação da ilita não ocorreu. Contudo, as meta-argilas caulinita e esmectita estão presentes, conforme evidenciado pelas bandas nos espectros de FTIR.

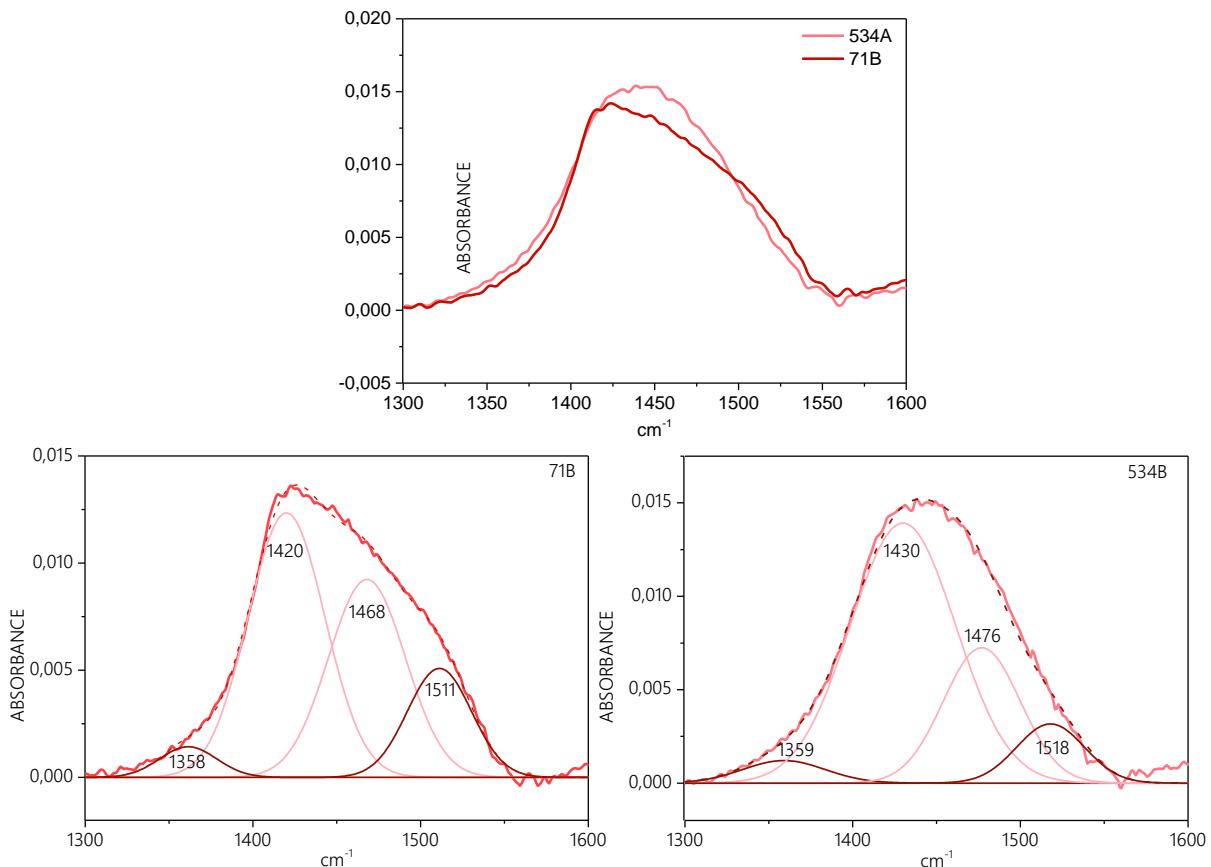
As bandas de CO_3 (calcita) são comumente observadas nos espectros de FTIR de cerâmica antiga. A principal banda de calcita na cerâmica está localizada na faixa de 1420–1450 cm^{-1} . Esta banda parece forte nos espectros de cerâmicas calcárias, que contêm partículas finas de cristais de calcita dispersos na pasta cerâmica queimada (FABBRI *et al.*, 2014). Calcita reformada (recarbonatada), que é cristalizada após a queima por recarbonatação da cal livre, também é comumente encontrada em cerâmicas.

A presença da calcita em cerâmicas ocorre essencialmente por três principais razões: baixa temperatura de queima, processos de deposição pós-enterramento ou recarbonatação.

A distinção entre calcita reformada e primária é possível através da banda principal de CO_3 da calcita reformada, que aparece em frequência mais alta (1430–1450 cm^{-1}) do que a da calcita primária (1420–1430 cm^{-1}). Além disso, a banda CO_3 da calcita reformada tende a ter uma forma ampla e assimétrica, com um topo arredondado, enquanto a banda CO_3 da calcita primária tem uma forma mais nítida, com um topo mais acentuado (FABBRI *et al.*, 2014).

A Figura 67 apresenta o espectro de FTIR no intervalo de 1600 cm^{-1} a 1300 cm^{-1} , correspondente à região das bandas características da calcita, onde é possível observar a diferença no formato e no deslocamento das bandas, características que distinguem a calcita primária da calcita recarbonatada.

Figura 67 – Região do espectro referente a calcita primária (amostra 71B) e calcita recarbonatada (amostra 534A) e a deconvolução das bandas de cada amostra.



Na amostra 71B, a banda se destaca por uma forma mais acentuada com a presença de um ombro, evidenciando uma maior diferenciação entre as duas bandas: a principal, no intervalo de $1430\text{--}1450\text{ cm}^{-1}$, e a segunda, localizada em aproximadamente 1468 cm^{-1} . Na amostra 534A, a banda apresenta um formato mais arredondado, refletindo o deslocamento da banda principal da calcita recarbonatada (entre 1430 cm^{-1} e 1450 cm^{-1}), que se aproxima da segunda banda da calcita, situada em aproximadamente 1476 cm^{-1} .

Outra forma de diferenciação entre a calcita primária e recarbonatada é na segunda derivada dos espectros. Na segunda derivada, a banda principal da calcita reformada se divide em duas componentes em aproximadamente 1426 cm^{-1} e 1476 cm^{-1} , enquanto o último componente aparece fraco e deslocado na segunda derivada da calcita primária (HUNT, 2016; FABBRI *et al.*, 2014). No entanto, neste caso específico, devido à complexidade do material e à possível presença de material orgânico, a segunda derivada não apresenta uma resposta eficiente para essa região do espectro.

A Tabela 12 apresenta as amostras e as respectivas frequências características identificadas para a calcita primária e calcita recarbonatada.

Tabela 12 – Frequências características associadas à calcita em cada uma das amostras analisadas. As amostras em branco contêm calcita primária, enquanto as amostras coloridas, de acordo com os respectivos sítios, indicam a presença de calcita reformada.

Sítio / Amostra	cm^{-1}	Sítio / Amostra	cm^{-1}	Sítio / Amostra	cm^{-1}
Huaca Collud	262A 1432	Huaca Ventarrón	71B 1420	Arenal	548A 1446
	256B 1417		71A 1439		534A 1435
	256A 1423		66A 1440		528A 1419
	252B 1425		63F 1435		524 1420
	252A 1433		63D 1433		504B 1431
	248C 1420		63C 1441		504A 1433
	248A 1436		63B 1433		321 1420
	242 1243		47B 1430		319P 1430
	226 1439		46A 1442		319M 1433
	222A 1432		41 1425		319K 1442
Huaca Zarpán	215A 1431	Arenal	39 1433	Arenal	319I 1431
	106D 1420		17B 1439		319H 1418
	106C 1421		10 1439		319E 1427
	106F 1420		299 1422		319C 1428
			110 1431		319B 1432
			115 1433		319A 1415

Conforme mostrado na Tabela 12, ambas as formas de calcita, calcita primária e calcita secundária (recarbonatada), estão presentes nos artefatos estudados. Além disso, a presença de calcita é maior para os sítios de Huaca Ventarrón e Arenal.

Na queima de matéria-prima calcária, a presença de calcita afeta as reações térmicas. A calcita se decompõe por meio da descarbonatação, e durante esse processo o dióxido de carbono (CO) é liberado e a cal livre (CaO) é formada (FABBRI *et al.*, 2014).

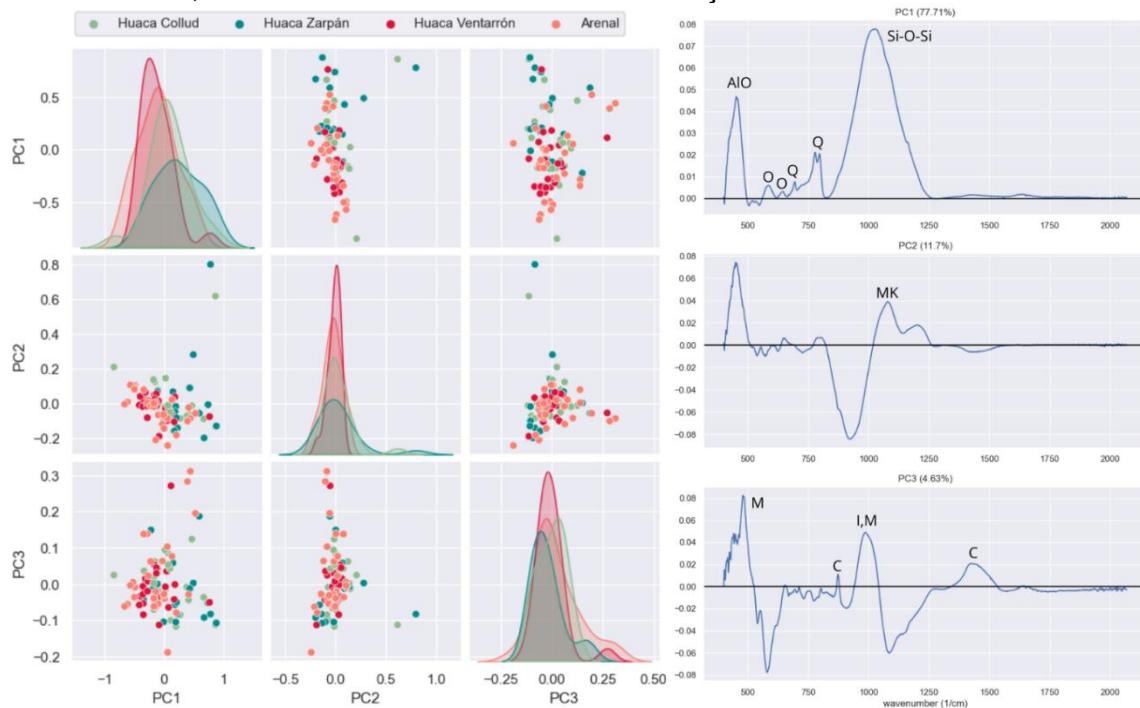
Sob queima prolongada, a descarbonatação ocorre em temperaturas entre 600°C e 800°C, dependendo da forma da calcita, do impacto da argila e das condições de queima (SHOVAL *et al.*, 1993; FABBRI *et al.*, 2014). Paralelamente à descarbonatação, ocorre um processo de desidroxilação da argila para formar a fase pseudoamorfa da meta-argila como mencionado anteriormente. Na queima de cerâmica acima de 800°C, a cal livre da calcita descarbonatada gera silicatos de queima recém-formados por reação com a argila queimada. Após a queima, a recarbonatação do excesso de cal livre ocorre pela reação com vapor de água e dióxido de carbono do ar, formando cristalização de calcita fina recarbonatada dentro do material cerâmico (SHOVAL *et al.* 2011a; FABBRI *et al.*, 2014; HUNT, 2016).

No entanto, essas reações térmicas durante a queima podem ser incompletas, devido a diferentes razões como temperatura e/ou tempo insuficientes para a reação completa; quantidade excessiva de calcita em relação à disponibilidade de silicatos, mesmo que o tamanho das partículas da calcita seja fino; e grandes dimensões dos grãos de calcita. Nestes casos, novos Ca-silicatos (minerais de queimas em altas temperaturas) podem ser encontrados juntamente com a calcita reformada (FABBRI *et al.*, 2014).

Os silicatos formados durante a queima em altas temperaturas, resultantes de reações térmicas induzidas pela meta-argila com CaO proveniente da decomposição da calcita, assumem diferentes formas dependendo da composição da argila. A queima de argila caulinitica calcária forma minerais como gehlenita e plagioclásio-anortita em altas temperaturas, enquanto a queima de argila de esmectita calcária gera minerais como diópsidio, wollastonita e larnite (CULTRONE *et al.*, 2001; HUNT, 2016).

Embora existam desafios em realizar análises de PCA com dados de FTIR, esse tipo de análise vem ganhando cada vez mais destaque em estudos com materiais arqueológicos como mostra Medeghini *et al.* (2016), Işık e Tarhan (2021), Tarhan *et al.* (2022). Com o objetivo de discriminar as bandas vibracionais e investigar a variabilidade e a separação entre os sítios arqueológicos com base na composição mineralógica, assim como na análise de XRD, a Figura 68 apresenta a PCA realizada com o espectro IR de 2000 cm⁻¹ a 400 cm⁻¹.

Figura 68 – Scores e Loadings da PCA realizados com os espectros na faixa de 2000 cm⁻¹ a 400 cm⁻¹, onde O – ortoclásio; Q – quartzo; MK – metacaulinita; I – ilita; M – muscovita; C – calcita; e AlO e SiO são bandas com contribuição de diferentes minerais.



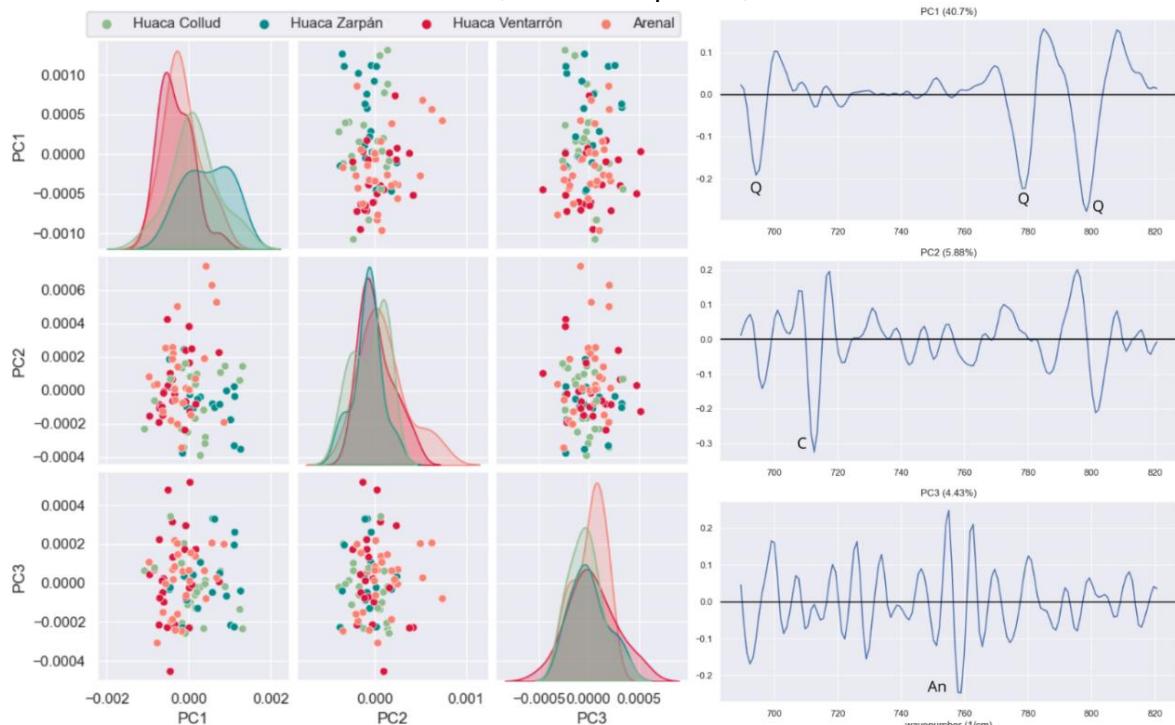
Conforme mostrado na Figura 68, não é possível identificar nenhuma diferenciação na pasta dos fragmentos cerâmicos com relação aos sítios arqueológicos de origem, pois devido à alta complexidade dos dados espectrais resultante de sobreposições das bandas, torna-se difícil a discriminação das contribuições individuais na variação dos dados. A análise dos Loadings mostra que as três primeiras componentes principais explicam 94,04% da variância observada.

Dada a alta intensidade da banda de SiO das argilas queimadas, outra análise de PCA foi realizada apenas com a região de 800 cm⁻¹ a 400 cm⁻¹, conforme mostra a Figura 180, no Apêndice C.3. Os resultados mostraram-se semelhantes aos observados com espectro inteiro. Os dados de FTIR podem conter relações não lineares entre as variáveis, como ligações químicas complexas, interações moleculares, entre outras. Dessa forma, análises de PCA foram realizadas com a segunda derivada do espectro para avaliar a contribuição individual das bandas nos resultados apresentados.

No Apêndice C.3, a Figura 181 apresenta a análise de PCA realizada com a segunda derivada do espectro, na região de 1250 cm⁻¹ a 400 cm⁻¹ enquanto a Figura 182 mostra a PCA com a segunda derivada dos espectros de 800 cm⁻¹ a 400 cm⁻¹. Os resultados são consistentes com as demais análises de FTIR, e não evidenciam uma diferenciação clara entre as pastas dos fragmentos cerâmicos.

Como as bandas correspondentes aos mesmos componentes podem estar em localizadas em diferentes regiões do espectro, torna-se difícil delimitar a região para um mesmo mineral, o que dificulta a observação de sua influência nos resultados. No entanto, para a região de 820 cm^{-1} a 680 cm^{-1} , pode-se selecionar as bandas associadas ao quartzo, conforme mostra a Figura 69.

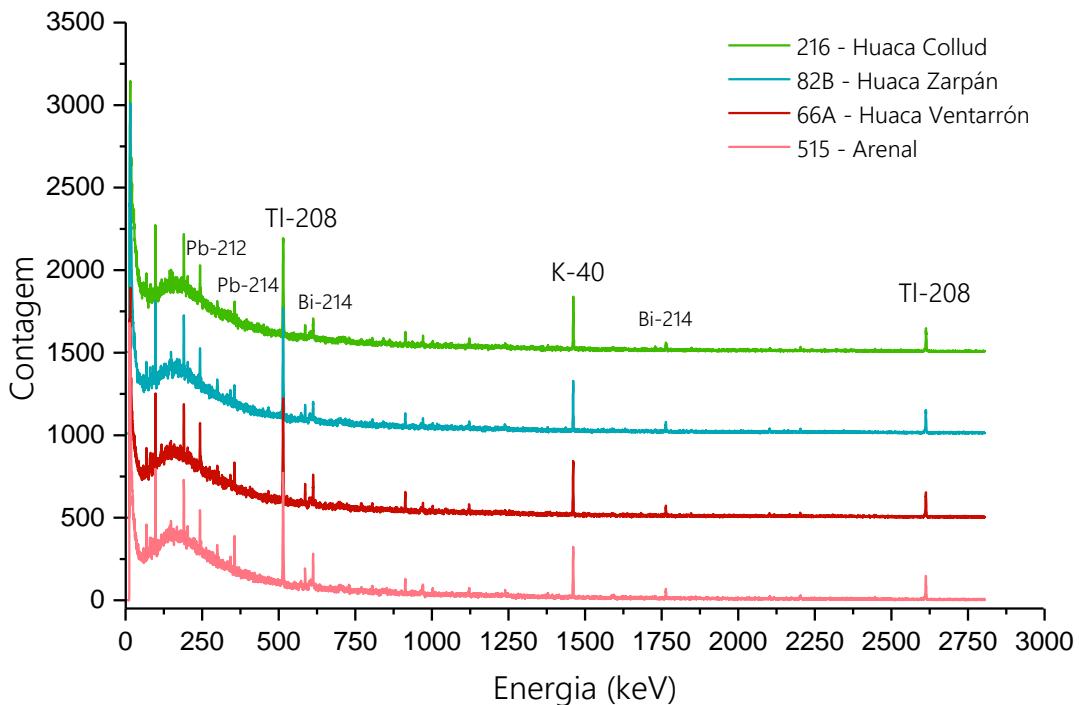
Figura 69 – Scores e Loadings da PCA realizados com a segunda derivada dos espectros na faixa de 820 cm^{-1} a 680 cm^{-1} , onde Q – quartzo; C – calcita e An – anortita.



Pela Figura 69, observa-se uma tendência de separação entre os conjuntos Ventarrón-Arenal e Collud-Zarpán. Além das bandas associadas ao quartzo, as bandas de calcita e anortita também foram responsáveis por esse comportamento. Esse resultado corrobora com os resultados da análise de PCA realizada com os difratogramas, onde quartzo e a anortita foram os principais responsáveis pela separação entre os conjuntos. A análise dos Loadings mostra que as três primeiras componentes principais explicam 51,01% da variância observada.

Como a pasta cerâmica é composta por uma mistura de argilas e outros minerais, ela pode incorporar elementos que contêm isótopos radioativos naturais, como o K-40, o Th-232 e o U-238, os quais fazem parte de diferentes séries radioativas. Portanto, a Figura 70 apresenta espectros representativos de uma amostra de cada sítio, medidos na técnica de espectrometria gama com os respectivos radioisótopos identificados. Os demais espectros dos fragmentos cerâmicos e do RgTh, RgK e RgU encontram-se no Apêndice D.1 e Apêndice D.2.

Figura 70 – Espectros representativos de espectrometria gama.

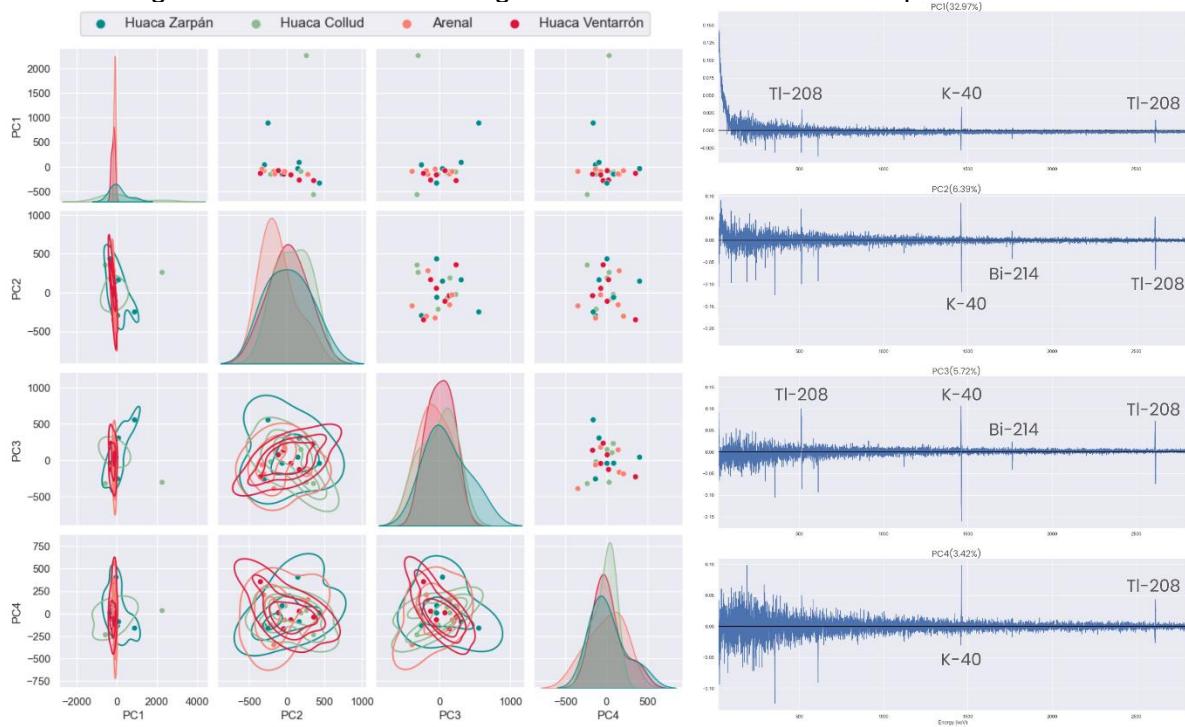


Na Figura 70, é possível observar os picos correspondentes aos radioisótopos Bi-214 e Pb-214, associados à série do U-238, e Pb-212 e TI-208, associados à série do Th-232. Além disso, o isótopo K-40, que não pertence a nenhuma série radioativa.

As análises iniciais foram baseadas na área líquida dos radioisótopos. No Apêndice D, encontram-se os gráficos de barras para área líquida e os biplots com as áreas líquidas dos radioisótopos identificados. A partir das análises não é possível identificar um padrão de diferenciação com base na área líquida dos radioisótopos em relação aos sítios de origem.

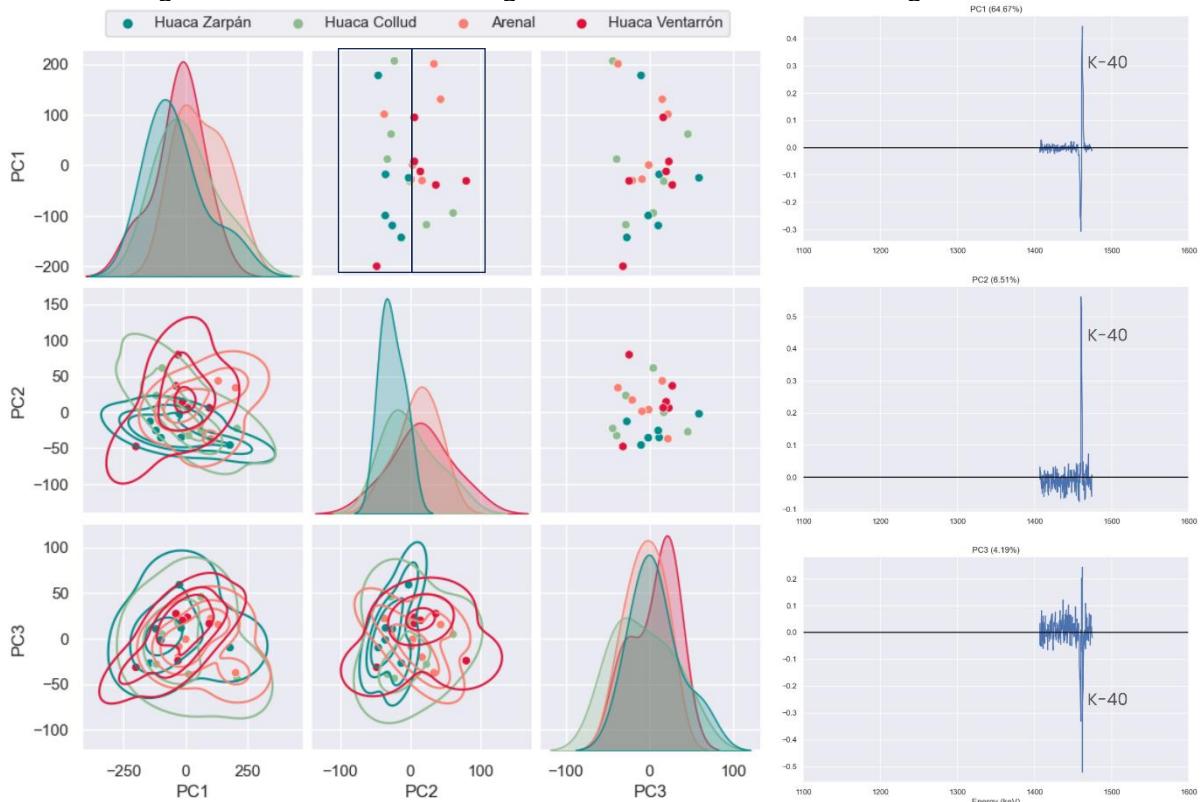
Para investigar melhor a diferenciação entre a pasta dos fragmentos cerâmicos com base nos radioisótopos componentes desse material, a análise de PCA foi realizada com o espectro inteiro obtido na técnica de espectrometria gama (Figura 71). Pela Figura 71 não é possível identificar nenhum padrão de diferenciação entre a pasta dos fragmentos cerâmicos com relação ao sítio arqueológico de origem. A análise dos Loadings mostra que as três primeiras componentes principais explicam 48,50% da variância observada.

Figura 71 – Scores e Loadings da PCA realizados com o espectro inteiro.



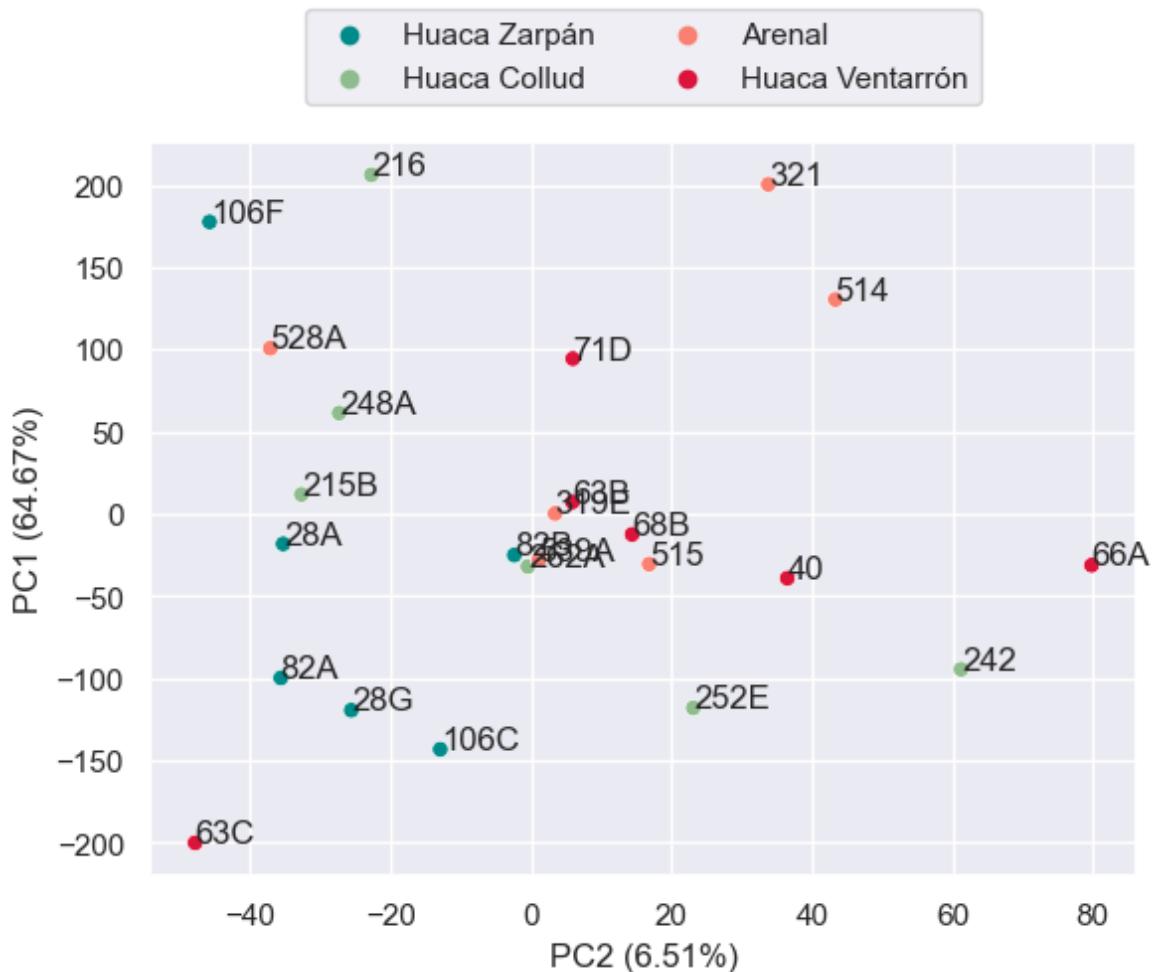
Considerando a influência do K nos resultados apresentados anteriormente, foi selecionada a região do K-40 para a realização de uma nova PCA, a fim de investigar a contribuição desse radioisótopo na composição da pasta cerâmica dos fragmentos (Figura 72).

Figura 72 – Scores e Loadings da PCA realizados com a região do K-40.



Como mostrado na Figura 72, a PCA realizada com a região do K-40 revela uma tendência de separação das pastas dos fragmentos cerâmicos, observada a partir da PC2, entre o quadrante esquerdo e o quadrante direito. Essa separação é evidenciada pela maioria dos fragmentos do conjunto Ventarrón-Arenal em relação às pastas dos fragmentos do conjunto Collud-Zarpán, com exceção de algumas amostras. A análise dos Loadings mostra que as três primeiras componentes principais explicam 75,37% da variância observada. Na Figura 73 é possível observar melhor a relação PC1 x PC 2.

Figura 73 – Scores da PC1 e PC2 para a região do K-40.



A partir da Figura 73, é possível observar com mais clareza a tendência de separação dos conjuntos entre os quadrantes, a partir do ponto zero no eixo da PC2. As amostras 242 e 252E da Huaca Collud se agruparam com as amostras do conjunto Ventarrón-Arenal. A amostra 242 também se agrupou com o conjunto Ventarrón-Arenal na análise de PCA com os difratogramas (Figura 62). Por

outro lado, as amostras 63C da Huaca Ventarrón e 528A de Arenal se separaram de seus conjuntos originais, agrupando-se com as pastas dos fragmentos do conjunto Collud-Zarpán.

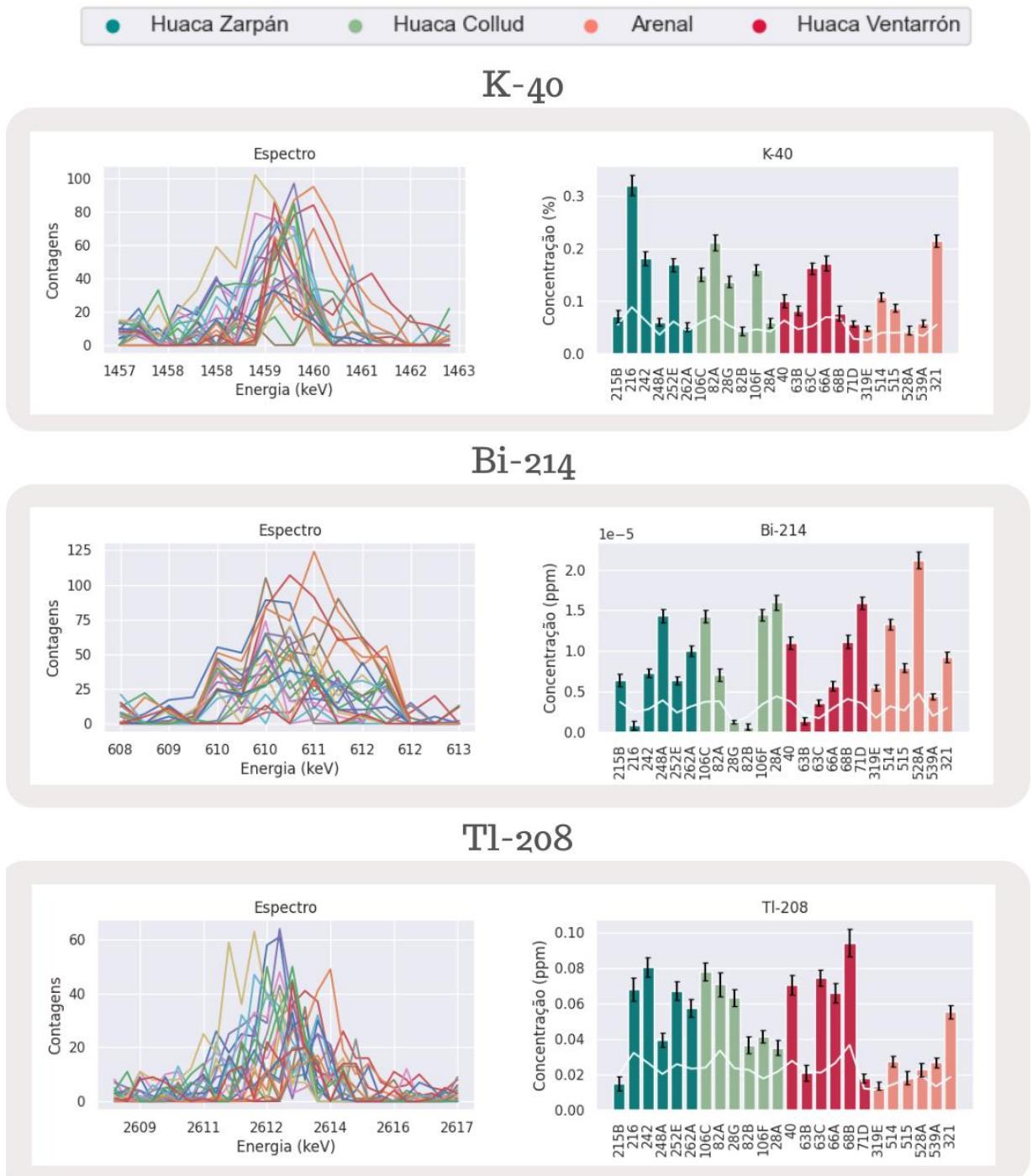
O potássio é o elemento que possui maior abundância na crosta terrestre e geralmente se apresenta constante por não possuir fracionamentos significativos com o radioisótopo ^{40}K . O K detectados em levantamentos espectrométricos gama em solos geralmente estão relacionados com minerais contendo potássio, como mica/ilita e além de feldspatos potássicos, como o ortoclásio (DICKSON; SCOTT, 1997; MARJORIBANKS, 2010).

Esse resultado corrobora com os dados obtidos pela técnica de EDXRF (Figura 56), onde o potássio também é um elemento responsável pela tendência de separação entre os conjuntos Ventarrón-Arenal e Collud-Zarpán, e com os resultados de XRD (Figura 60), que mostram que a pasta dos fragmentos provenientes de Arenal e Huaca-Ventarrón é a que mais apresenta os minerais ilita, muscovita e ortoclásio, que contêm potássio em sua composição. E, embora não haja distinções claras na composição química elementar da pasta dos fragmentos cerâmicos, a análise mineralógica revela sutis diferenças entre os conjuntos Ventarrón-Arenal e Collud-Zarpán.

Devido à quantidade muito pequena de pó disponível para as medições de espectrometria gama, as concentrações dos radioisótopos identificados ficaram, no geral, acima do limite de detecção mas abaixo do limite de quantificação. No entanto, considerando a relevância dessa análise e a necessidade de verificar a consistência com os resultados obtidos por outras técnicas, as análises subsequentes foram realizadas utilizando as concentrações dos radioisótopos K-40, Ti-208 e Bi-214.

A Figura 74 apresenta gráficos de barras para as concentrações dos radioisótopos identificados. Ademais, gráficos biplots com as concentrações desses radioisótopos estão disponíveis no Apêndice D.3. Na Figura 74 observa-se um pequeno padrão de comportamento semelhante entre as amostras dos conjunto Collud-Zarpán, diferenciando-se das amostras do conjunto Ventarrón-Arenal, principalmente para o K-40 e Ti-208.

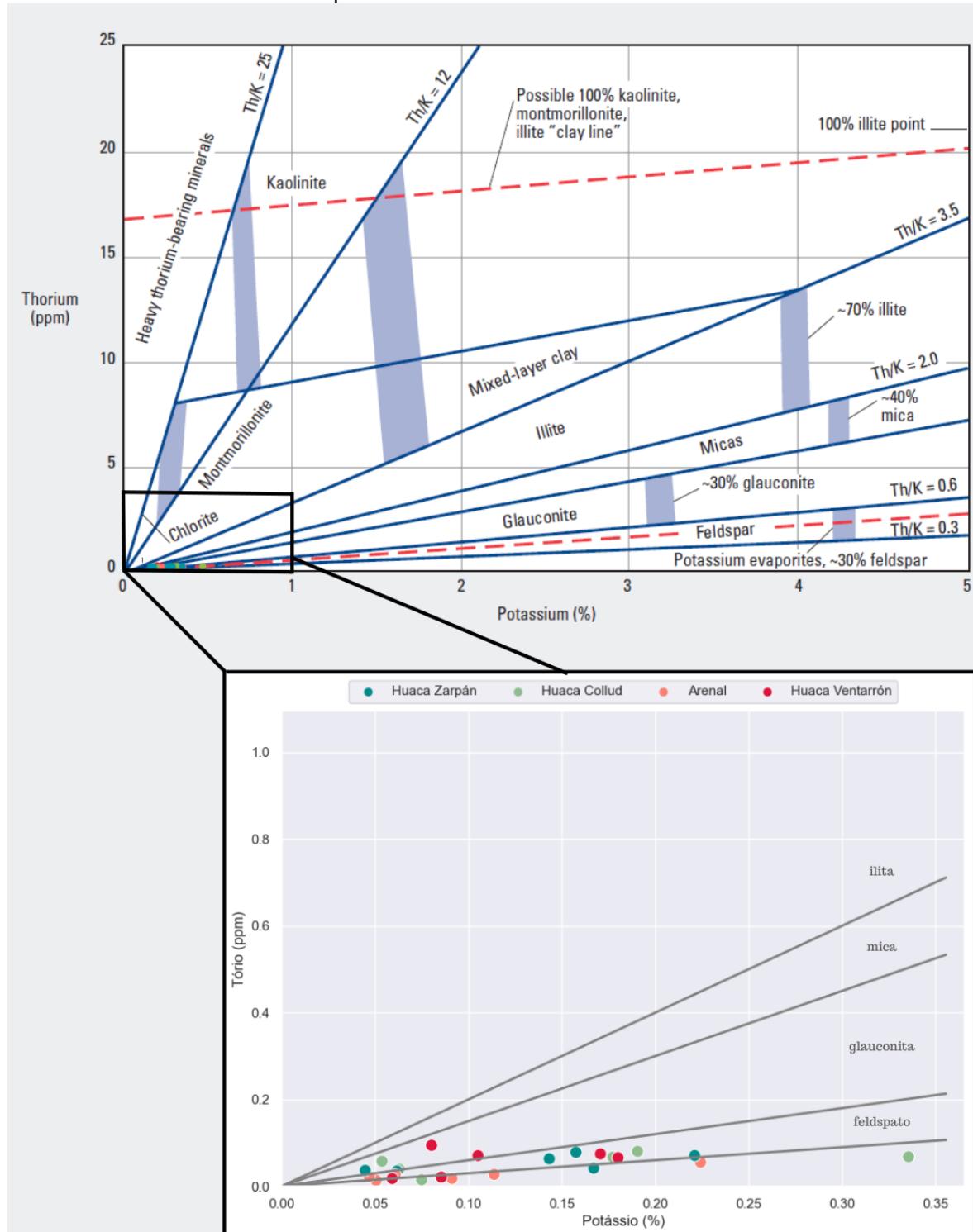
Figura 74 – Concentrações para os radioisótopos K-40, Tl-208 e Bi-214 referente a pasta dos fragmentos cerâmicos com seu respectivo sítio de origem e a linha referente ao limite de detecção para o radioisótopo em cada amostra.



Devido às características geoquímicas do U, Th e do K, as razões entre as concentrações destes elementos podem fornecer informações relevantes sobre processos mineralógicos. Com o objetivo de identificar os minerais presentes nos artefatos por meio da técnica de espectrometria gama e comparar os resultados com aqueles obtidos pelas técnicas moleculares, foi seguido o procedimento

desenvolvido por Schlumberger (2009). Nesse procedimento a razão Th/K pode indicar mineralogia das amostras, conforme ilustrado na Figura 75.

Figura 75 - Gráfico da razão de tório e potássio para identificação de minerais presentes na pasta cerâmica dos artefatos.



Fonte: adaptado de Schlumberger, 2009.

O conteúdo de potássio e tório associado ao tipo de minerais argilosos é influenciado tanto por fatores primários quanto secundários, como a diagenese e intemperismo (HUSSAIN *et al.*, 2024). Pela Figura 75 observa-se que a razão entre Th e K indica uma maior riqueza de potássio em relação ao tório nos fragmentos analisados. Além disso, nota-se que a maior parte dos fragmentos estudados ficaram na região do feldspato. Esse resultado corrobora com as análises moleculares apresentadas anteriormente, onde a classe do feldspato se destaca como a principal componente mineralógica do artefato, com a presença do feldspato plagioclásio e feldspato potássico.

Os fragmentos 262A, 248A da Huaca Collud, 82B da Huaca Zarpán, e os fragmentos 68B e 40 da Huaca Ventarrón encontram-se na região da glauconita, enquanto os demais encontram-se na linha abaixo do feldspato. Além disso, observa-se que os fragmentos das Huacas Ventarrón, Collud e Zarpán estão distribuídos nas três primeiras regiões, enquanto que os fragmentos de Arenal se concentram apenas nas regiões abaixo da linha de feldspatos.

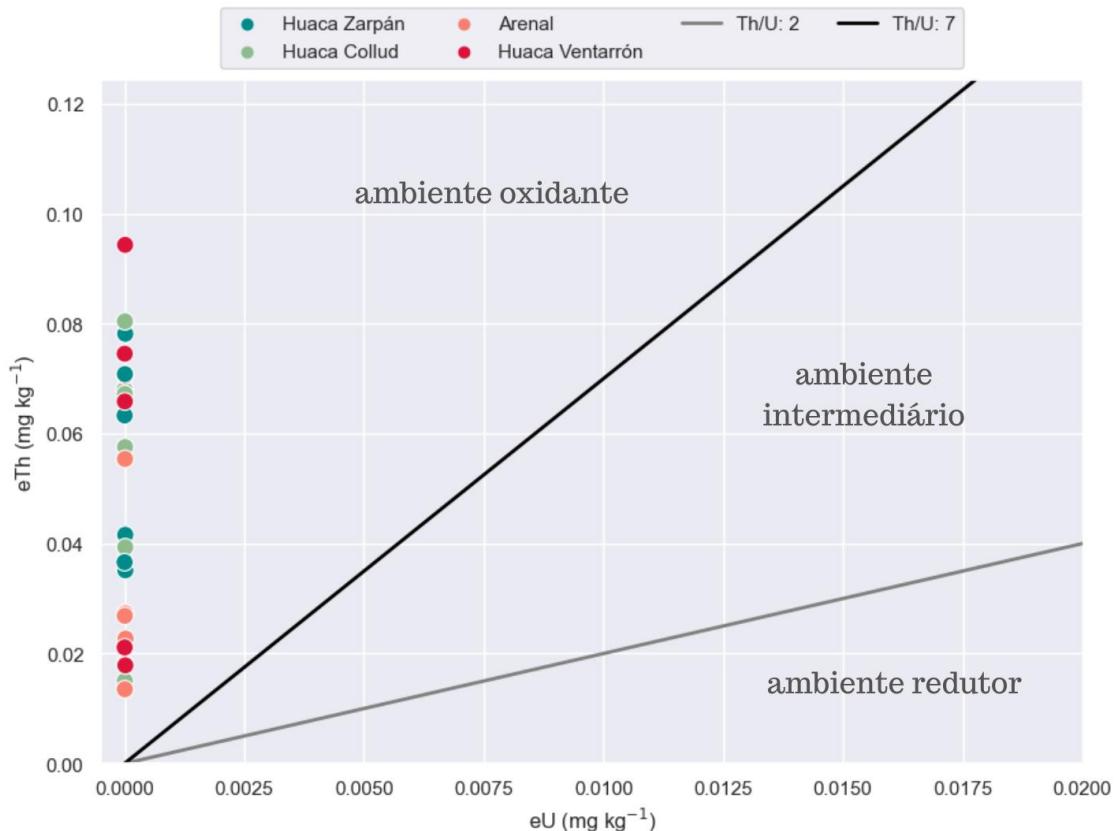
A formação dos argilo-minerais conhecidos como glauconíticos ocorre por meio do processo de glauconização, que acontece quando os sedimentos entram em contato com a água do mar. Odin (1988) descreve a glauconita como um argilo-mineral típico da fácies glauconítica, que pode se originar a partir de uma sequência contínua de micas do tipo 2:1. Essa sequência inclui esmectitas com baixo teor de potássio (esmectitas glauconíticas) e micas ricas em potássio (micas glauconíticas) (HESSELBO, 1996; DILLENBURG *et al.*, 2000). Além disso, análises dos murais da Huaca Ventarrón por FTIR indicaram a possível presença de glauconita e ilita na composição da tinta verde, conforme demonstrado no estudo de Wright, Meneses e Laval (2015).

O tório é um elemento imóbil, insolúvel em águas naturais, e tende a se concentrar em minerais residuais, enquanto o potássio é altamente solúvel e é lixiviado de sedimentos ricos em feldspatos e muscovita. Dessa forma, a razão Th/K está diretamente relacionada à origem dos conjuntos de minerais argilosos, sendo influenciada por flutuações climáticas ao longo do tempo (CHAMLEY, 1989; FABRICIUS *et al.*, 2003; SCHNYDER *et al.*, 2006; GAO *et al.*, 2018; KOUAMELAN *et al.*, 2020; GIRALDO-GÓMEZ *et al.*, 2024; RODRÍGUEZ; IKEOKA; BASTOS, 2024).

As condições paleoambientais no momento da deposição dos materiais geram um impacto na composição mineralógica dos artefatos. Portanto, a

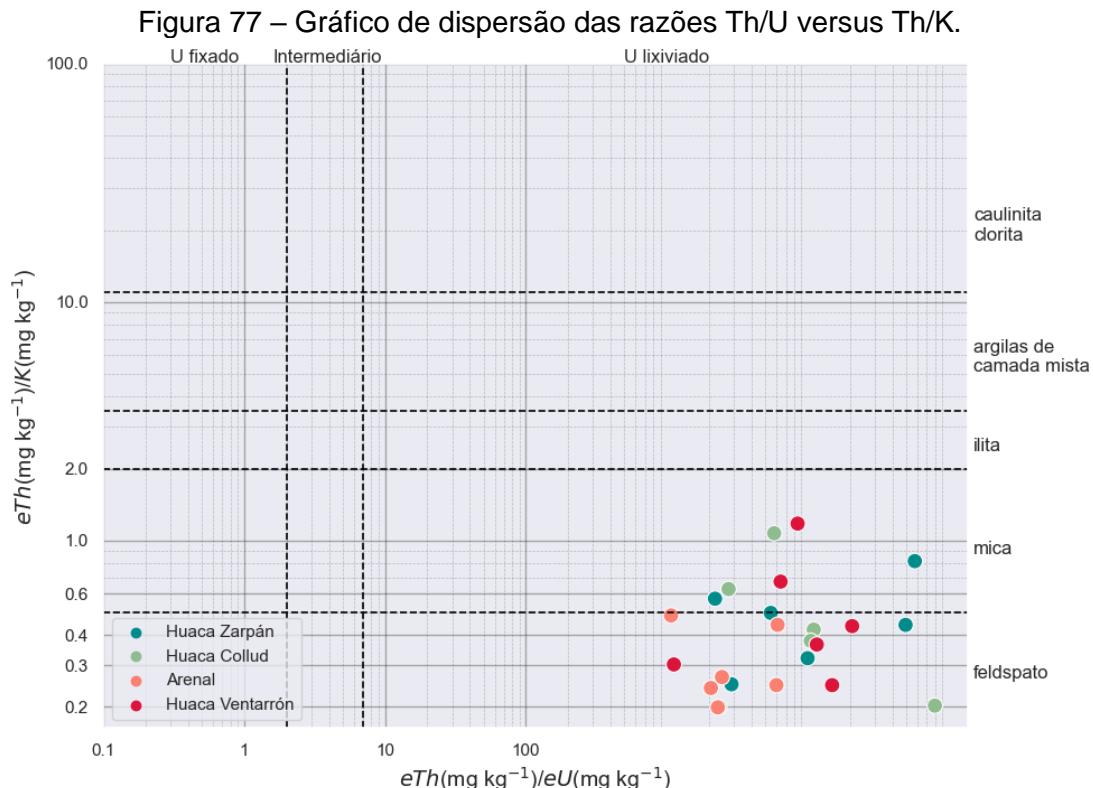
mineralogia das argilas pode ser utilizada também para interpretar o ambiente de sua formação geológica, assim, a razão entre Th e U é utilizada para diferenciar as fácies geoquímicas. Valores menores que 2, indicam excesso de urânio que é associado a um ambiente redutor, enquanto valores maiores que 7 indicam empobrecimento de urânio, relacionado a ambientes oxidante (ADAMS; WEAVER, 1958; KLAJA; DUDEK, 2016; RODRÍGUEZ; IKEOKA; BASTOS, 2024). Conforme mostrado na Figura 76, sugere-se que a argila que serviu de material base da pasta cerâmica provem de uma formação sedimentar depositada em ambiente oxidante.

Figura 76 – Gráfico da razão entre eTh e eU, indicando o ambiente oxidante, redutor ou intermediário.



Devido à natureza geoquímica do urânio, em ambientes oxidantes, ele se encontra no estado U^{6+} , que é solúvel e altamente móvel, enquanto o tório permanece no estado Th^{4+} , que é insolúvel e imobilizado. Dessa forma, o urânio se torna mais suscetível à mobilização durante os processos de lixiviação e diagênese dos minerais argilosos. Além disso, o conteúdo de carbono em uma sucessão estratigráfica pode influenciar as concentrações de tório e urânio, promovendo a redução das razões Th/U (ANJOS *et al.*, 2010; ANDERSEN *et al.*, 2015; VEERASAMY *et al.*, 2020; GIRALDO-GÓMEZ *et al.*, 2024).

O gráfico de dispersão das razões Th/K versus Th/U (Figura 77) fornece informações adicionais dos radionuclídeos em relação ao tipo de minerais argilosos, assim como do ambiente de deposição predominante.



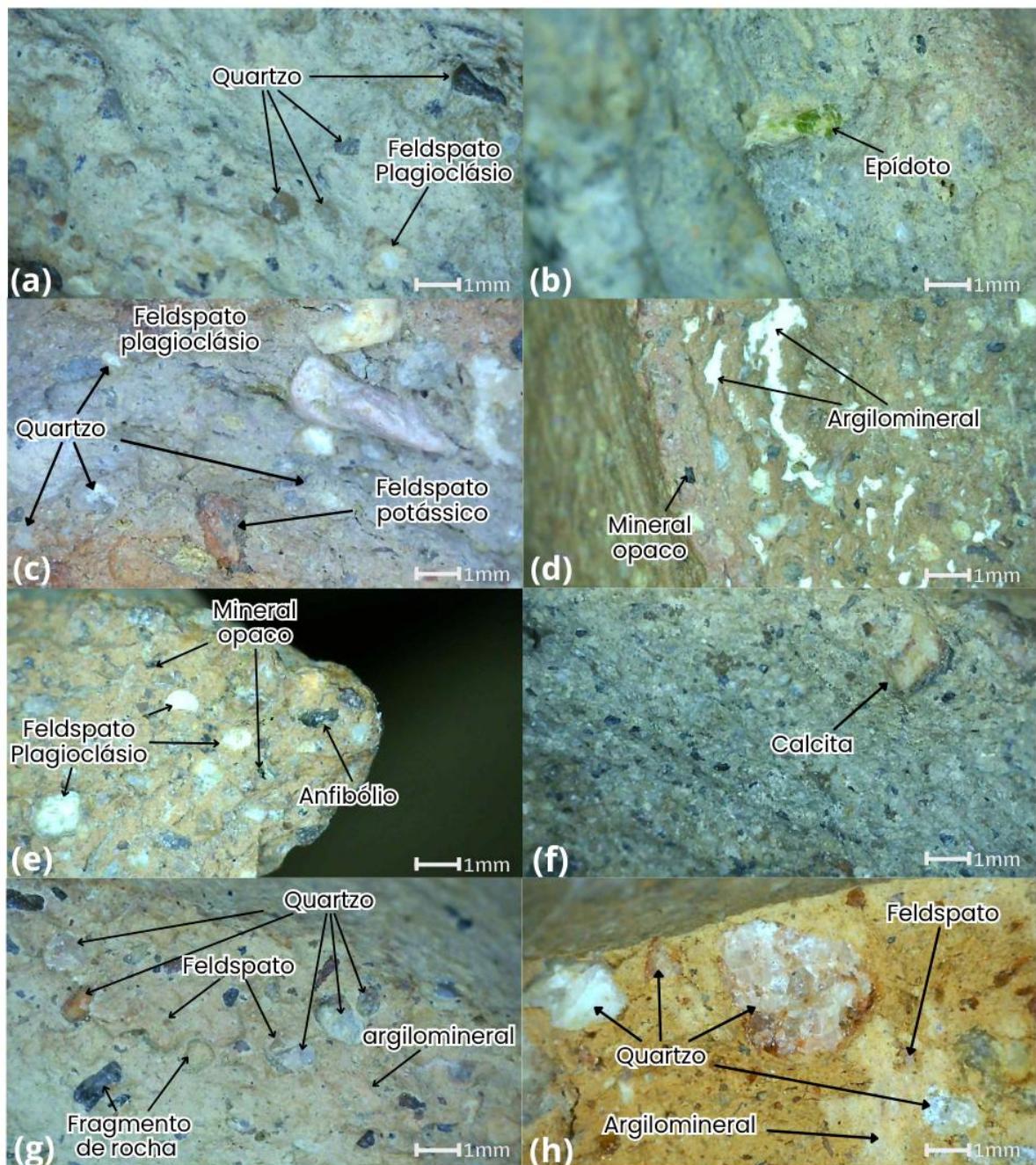
Conforme observado na Figura 77, as amostras dos diferentes sítios estão distribuídas na região do feldspato e mica, com excessão das amostras de Arenal que estão distribuídas somente na região de feldspato. Adicionalmente, observa-se a distribuição das amostras na região do U lixiviado, corroborando com as análises feitas anteriormente.

Os resultados de espectrometria gama obtidos foram bastante consistentes e apresentaram forte concordância com os dados das técnicas de EDXRF, XRD e FTIR, mesmo considerando a quantidade pequena de pó disponível para a realização dessa técnica.

De forma complementar às análises apresentadas, a identificação visual dos minerais foi realizada por meio de fotomicrografias obtidas com microscópio digital. Através das análises das fotomicrografias, conforme apresentado na Figura 78, foi possível identificar visualmente diversos minerais, incluindo minerais opacos, argilominerais, diferentes tipos de feldspatos, quartzo, anfibólios, epídotos e calcita. Embora alguns minerais tenham sido diferenciados pelas técnicas anteriores, como,

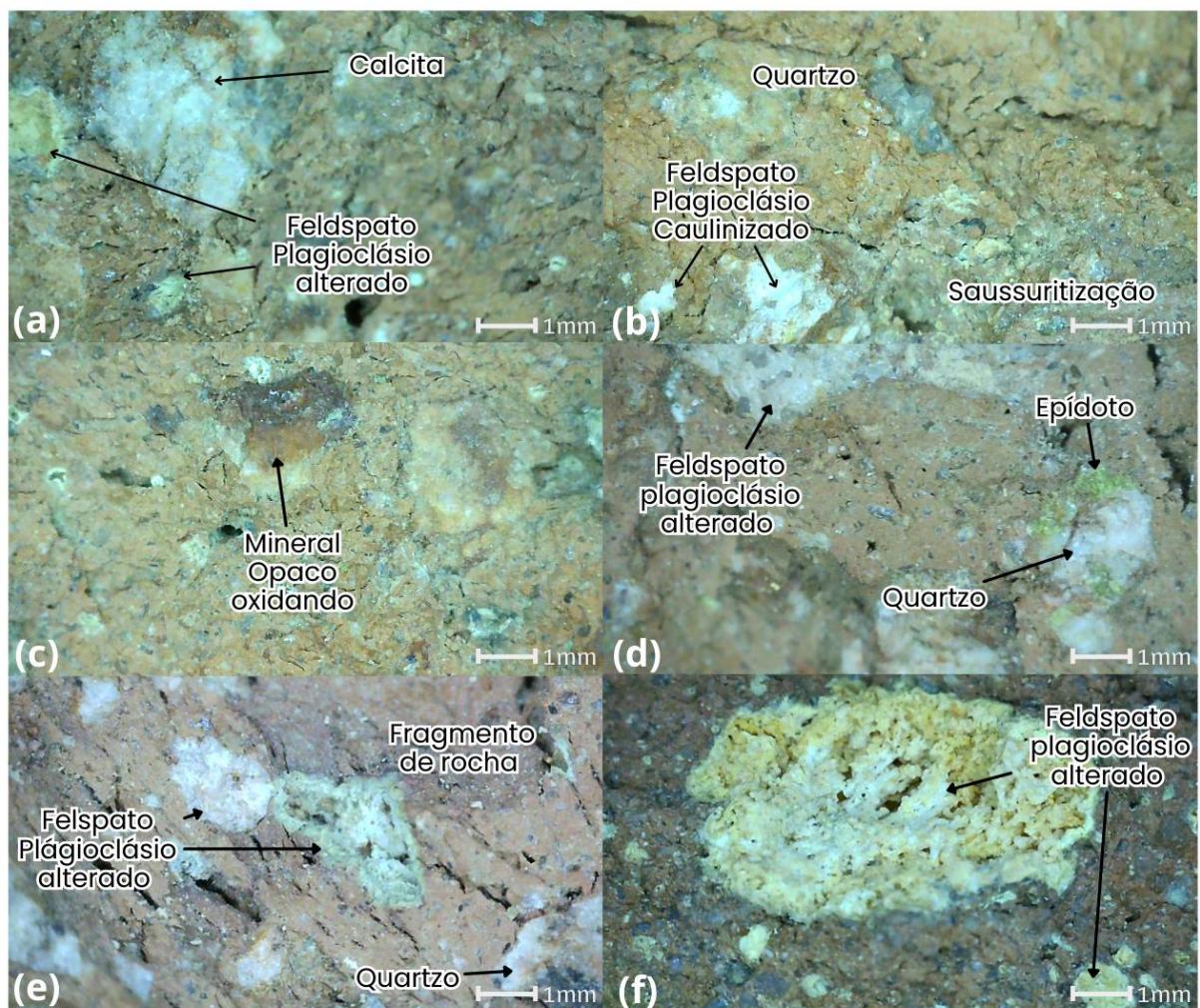
por exemplo, a identificação da hematita dentro do grupo de minerais opacos e a distinção entre feldspato plagioclásio (anortita) e feldspato potássico (ortoclásio), devido às limitações da técnica em diferenciar os espécimes de um mesmo grupo mineralógico com precisão, os minerais serão tratados de forma genérica.

Figura 78 – Fotomicrografias com os minerais identificados, onde (a) amostra 39 e (b) amostra 71E da Huaca Ventarrón; (c) amostra 242 e (d) amostra 252E da Huaca Collud; (e) amostra 106F, (f) amostra 106C da Huaca Zarpán; (g) amostra 515, (h) amostra 528A, de Arenal.



Além dos minerais e argila identificados, também foi possível identificar fragmentos de rocha e plagioclásio em fase de alteração, minerais de transição e o plagioclásio já caulinizado, conforme mostra a Figura 79.

Figura 79 – Fotomicrografias com os minerais e processos de transformações identificados, onde (a), (b), e (c) da amostra 65G; (d) e (e) da amostra 28A, todas da Huaca Zarpán; (f) amostra 534B, de Arenal.



A caulinização ou argilização, é o processo de transformação do feldspato plagioclásio em caulim, que ocorre geralmente por processos intempéricos. Nesse processo forma-se não apenas caulinita, mas também argilominerais do grupo da montmorilonita (VLACH, 2002) .

Outro processo de transformação de minerais identificado é a saussuritização, que ocorre predominantemente nos feldspatos plagioclásio mais cárlico. Esse processo resulta na formação de mistura composta principalmente por albita e um ou mais minerais do grupo do epíodo, com quantidades variáveis de calcita, sericita e uma ou mais zeólitas (VLACH, 2002). Adicionalmente, a epidotização também é observada, onde o mineral epíodo é um produto de alteração hidrotermal e forma-se em rochas principalmente graníticas devido à albitização do plagioclásio que libera a molécula da anortita. Esse mineral possui estabilidade térmica em torno de 700°C (HOLDAWAY, 1972; DIETRICH *et al.*, 2017).

7.1.3 Temperatura e Atmosfera de Queima

Durante o preparo das cerâmicas, os diferentes componentes da matéria prima sofrem transformações físicas e químicas. Essas interações podem ocorrer entre os minerais, os quais são fortemente influenciados pelas condições de queima tais como a atmosfera do forno, sendo oxidante ou redutora, temperatura máxima e tempo de queima.

Após a identificação dos minerais é possível fazer uma aproximação sobre a temperatura de queima alcançada durante o cozimento dos artefatos cerâmicos. A espectroscopia FTIR é frequentemente usada para estimar temperatura de queima de cerâmicas arqueológicas (SHOVAL, 1993, 1994, 2003; BARONE *et al.*, 2003; 2011a; 2011b; VELRAJ *et al.*, 2009a, 2009b).

A estimativa de temperatura de queima por espectroscopia FTIR é baseada em três princípios:

- i. Deslocamento principal da banda de SiO das meta-argilas no espectro. Essa banda se desloca progressivamente conforme a temperatura de queima aumenta (SHOVAL *et al.*, 2011a; HUNT, 2016).
- ii. A presença da calcita primária ou reformada. A calcita primária caracteriza cerâmicas de baixa temperatura de queima, enquanto a calcita reformada é indicativa de cerâmicas de alta queima (HUNT, 2016).
- iii. Presença de silicatos de queima. A queima progressiva da argila calcária acima de 800°C leva à formação de silicatos de queima dentro da pasta cerâmica, e esses silicatos dependem da composição da matéria prima argilosa (HUNT, 2016).

Como mencionado anteriormente, os argilominerais desidroxilam entre 450 e 600°C formando as meta-argilas caulinita e esmectita. Considerando que a ilita é mais estável e foi identificada pela técnica de XRD, pode-se inferir que a transformação para meta-ilita não ocorreu. Na Figura 63, observa-se que não há deslocamento significativo na banda de SiO, que, na maioria das amostras, está no intervalo de $1015 \pm 15 \text{ cm}^{-1}$, indicando a banda principal da ilita. Contudo, quatro amostras apresentam a banda principal da meta-esmectita no intervalo de 1040 ± 10

cm⁻¹. Esses resultados sugerem que não houve grandes variações na temperatura de queima em geral, estando de acordo com o trabalho de Stevenson e Gurnick (2016), que demonstraram os deslocamentos da banda de SiO durante a queima dos argilominerais ilita, caulinita e esmectita.

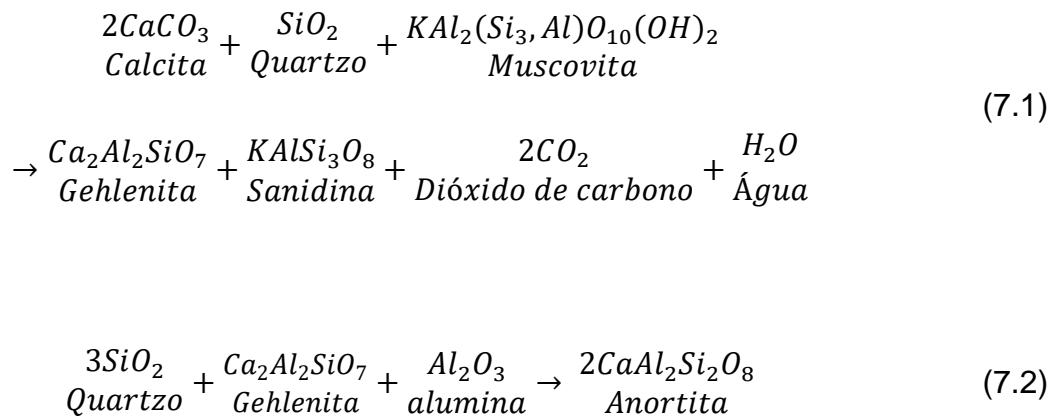
A calcita é um dos minerais mais comuns em depósitos sedimentares e decompõem completamente em aproximadamente 800°C. No entanto, ela pode se decompor até mesmo acima de 900°C quando se trata de uma calcita bem cristalizada e aquecida rapidamente (DERRICK; STULIK; LANDRY, 1999; SANTOS, 2011; FABBRI *et al.*, 2014; TARHAN *et al.*, 2021). Contudo, conforme mostrado na Tabela 12, ambas as formas de calcita, calcita primária e calcita recarbonatada, estão presentes nos artefatos estudados. Esse resultado indica que, para a maioria das amostras, a temperatura de dissolução da calcita foi alcançada.

Durante a queima em médias e altas temperaturas de argilas calcárias, os componentes interagem entre si para formar silicatos de queima. Os silicatos de queima foram observados em todas as amostras deste estudo, sendo identificados principalmente como anortita (feldspato plagioclásio). A temperatura mínima para a formação da anortita ocorre aproximadamente a 850°C, enquanto a temperatura máxima se atinge por volta de 1000°C, ou em caso de longos períodos de cozedura para matéria prima de argila calcária (TRAORÉ *et al.* 2000; GLIOZZO, 2020; TARHAN *et al.*, 2022).

A coexistência de minerais de queima em altas temperaturas como a anortita e a calcita primária pode ocorrer por diversas razões. Dada a baixa intensidade da banda característica da calcita primária, essa reação térmica incompleta pode ocorrer devido a temperatura e/ou tempo insuficientes para a reação completa; quantidade excessiva de calcita em relação à disponibilidade de silicatos, mesmo que o tamanho das partículas da calcita seja fino; grandes dimensões dos grãos de calcita; e queima heterogênea dentro de um mesmo artefato, onde diferentes fases ou materiais presentes atingem temperaturas diferentes devido às suas propriedades térmicas distintas (FABBRI *et al.*, 2014).

O processo de queima é altamente complexo e depende de diversos fatores, muitos dos quais nem sempre são totalmente compreendidos. Assim, ao reconstruirmos o processo de queima da maneira mais fiel possível, temos que a decomposição da calcita inicia, idealmente, na faixa de temperatura de 600-800°C. Nesse intervalo de temperatura, a calcita interage com o quartzo e a muscovita

iniciando a formação de gehlenita ($\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$) e da sanidina (KAlSi_3O_8) (7.1), então a reação da gehlenita com o quartzo forma anortita em temperaturas acima de 850°C (7.2) (MORONI; CONTI, 2006; GLIOZZO, 2020).

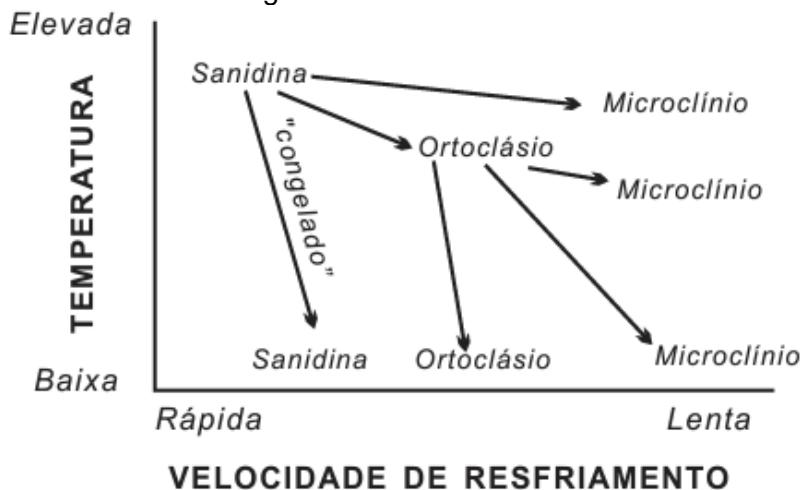


Além dessa transformação, muitas outras podem ocorrer formando diferentes minerais intermediários como a wollastonita, até formar a anortita (GLIOZZO, 2020). Após a queima em aproximadamente 800°C, a cal hidratada (CaO) absorve umidade do ar, formando hidróxido de cálcio $\text{Ca}(\text{OH})_2$. O $\text{Ca}(\text{OH})_2$ reage lentamente com o CO_2 atmosférico formando calcita recarbonatada. Além disso, parte da calcita também é recarbonatada durante o resfriamento ou formada através de processos de intemperismos (SHOVAL 1988, 1993; FABBRI *et al.*, 2014; HUNT, 2016).

Além do feldspato plagioclásio, o feldspato alcalino também foi identificado. Esse subgrupo de feldspatos alcalinos inclui os minerais ortoclásio, microclina, sanidina e anortoclásio (LIRA; NEVES, 2013). Sanidina, ortoclásio e microclina possuem a mesma formula química ($KAlSi_3O_8$), diferenciando-se apenas pela estrutura cristalina que pode ser discriminada pela técnica de XRD.

A sanidina possui formação em altas temperaturas, o que coincide com a análise feita anteriormente para a anortita (7.1), contudo, necessita de um resfriamento rápido para manter sua estrutura cristalina. Já o ortoclásio indica a formação em temperatura inferior à sanidina e resfriamento parcialmente lento como mostrado na Figura 80 (MăRUÑOIU *et al.*, 2018).

Figura 80 – Ilustração genérica da estabilidade e da evolução do estado estrutural de feldspatos potássicos cristalizados em altas temperaturas em função da temperatura e do gradiente de resfriamento.



Fonte: Putnis & McConnell, 1980.

Durante o resfriamento do artefato, como mostrado na Figura 80, a estrutura cristalina da sanidina, inicialmente desordenada, sofre uma reorganização que resulta na formação do ortoclásio, com uma estrutura cristalina mais ordenada.

O teor de ortoclásio nas argilas diminui na faixa de temperatura de queima de 800°C a 1100°C e desaparece completamente em torno de 1200°C (MĂRUÑOIU *et al.*, 2018). Além disso, o ortoclásio pode ser substituído por outro feldspato, como a anortita, através de uma reação da cal em uma cerâmica rica em carbonato que tenha sido queimada acima de 850°C (GLIOZZO, 2020). Isso explicaria o motivo pelo qual, apesar da grande influência do potássio na tendência de diferenciação da pasta cerâmica entre os sítios, a anortita identificada pela técnica de XRD aparece em maior percentagem.

De forma adicional, a presença de quartzo indica que a matéria-prima utilizada na fabricação das cerâmicas era rica em sílica. O quartzo, um silicato muito comum em cerâmicas arqueológicas, é resistente a altas temperaturas, decompondo-se gradualmente a partir de 800°C devido à reação com outros minerais para formar novos compostos, conforme mencionado previamente (GLIOZZO, 2020).

Os minerais de ilita possuem uma estrutura semelhante à das micas e se assemelham à muscovita, pois o potássio é um componente essencial. Portanto, a presença da ilita/muscovita, cuja faixa de decomposição completa está entre 950 e 1000°C, indica que as temperaturas de queima desses artefatos não superaram os 900°C (RICE, 1987; DE BENEDETTO *et al.*, 2002).

A hematita pode estar presente na argila bruta pois é um óxido de ferro muito comum em solos e rochas, ou resultar da desidroxilação da goethita em aproximadamente 500°C (GLIOZZO, 2020).

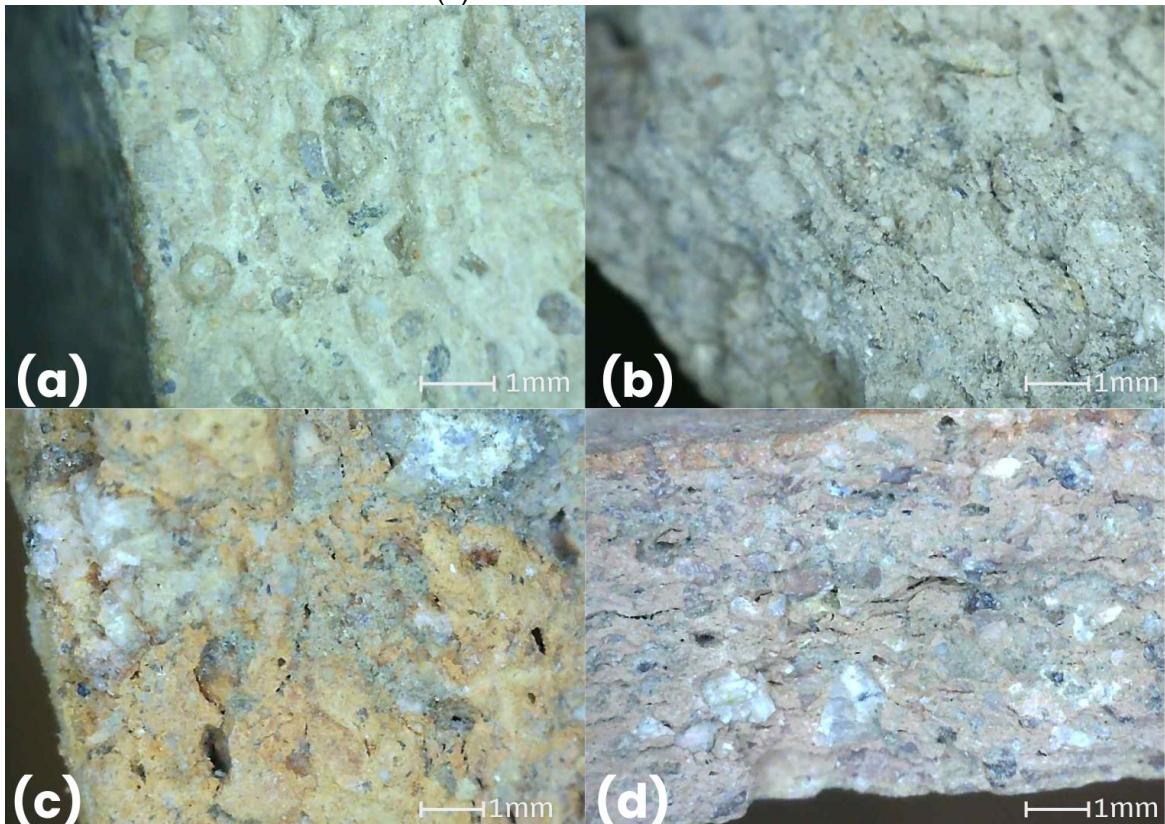
Os minerais de ferro nas argilas variam em relação ao seu estado de oxidação e, portanto, são afetados de maneira diferente durante a queima. (SHEPARD, 1985). Por isso, em muitos estudos, os minerais de ferro são indicados como fatores para deduzir a atmosfera de queima adotada na manufatura do artefato. Normalmente, as cerâmicas de cor cinza, fabricadas em uma atmosfera fortemente redutora, contêm predominantemente magnetita (Fe_3O_4), enquanto as cerâmicas de cor vermelha, produzidas em uma atmosfera oxidante, como o ar, são mais ricas em hematita (Fe_2O_3). Ou seja, quando há uma maior quantidade de hematita nos fragmentos, a cor predominante é a vermelha. Por outro lado, quando a magnetita está em excesso, as cores variam entre o preto e o cinza (TITE, 2008).

Contudo, as mudanças de cor nas cerâmicas são variáveis e sutis, devido à variedade de fatores que influenciam a tonalidade, como a atmosfera de queima e a composição da matéria-prima. A cor proporcionada pelo óxido de ferro pode ser alterada pela presença de outros constituintes da argila além da atmosfera de queima. Por exemplo, uma argila carbonácea que não esteja completamente oxidada será cinza ou um tom acinzentado de marrom ou bege; o excesso de alumina, sob certas condições, contribui para a formação de uma cor bege ou amarela; o cálcio também clareia a cor do óxido férrico pois quando o cálcio começa a ter um efeito fundente sobre uma argila contendo ferro, a cor muda de vermelha para bege à medida que a argila se oxida e sinteriza; argilas calcárias vitrificadas geralmente apresentam uma cor característica de oliva ou bege esverdeado. A maioria dos minerais de ferro pode ser totalmente oxidada a 800°C, e a argila contendo ferro atingirá sua cor mais clara na faixa de oxidação (SHEPARD, 1985; MOLERA, 1998).

Além disso, o uso de água do mar em pasta calcária também demonstrou resultar em pastas mais claras. O conteúdo de NaCl da água do mar acelera a decomposição da calcita, além de auxiliar na formação das fases minerais que são capazes de incorporar o ferro (BÉARAT *et al.*, 1989; MOLERA *et al.*, 1998).

A Figura 81 apresenta algumas fotomicrografias representativas da sessão transversal da pasta cerâmica dos fragmentos para visualização da variação de cor da pasta cerâmica.

Figura 81 – Fotomicrografias da sessão transversal da pasta cerâmica dos fragmentos onde (a) 46A da Huaca Ventarrón; (b) 539A de Arenal; (c) 28E da Huaca Zarpán; e (d) 223 da Huaca Collud.



Na Figura 81, é possível observar as diferentes tonalidades que a pasta cerâmica pode adquirir durante o processo de queima. Como mencionado, observa-se as tonalidades cremes e bege, bem como o clareamento das diferentes tonalidades de vermelho/laranja, característica das argilas calcárias.

Em geral, o comportamento de queima das argilas é muito diferente em condições de queima oxidante e redutoras, o que facilita a diferenciação entre as atmosferas de queima com base na mineralogia apresentada e na cor da pasta cerâmica. No entanto, estudos como o de Rathossi e Pontikes (2010a) e Rathossi e Pontikes (2010b) demostram que, no caso da argila calcária, a queima em condições oxidantes e redutoras gera resultados semelhantes, ou seja, o efeito das diferentes atmosferas de queima é menos pronunciado em temperaturas entre 850°C e 950°C, tornando-se mais evidentes a 1050°C.

Como observado, o papel do cálcio é muito importante nas propriedades microscópicas e macroscópicas da cerâmica. Na presença de Ca e Al, como nas argilas calcárias desse estudo, a decomposição dos minerais de argila iniciais é geralmente seguida pela formação de minerais que incorporam íons ferroso

(Fe^{2+}) e/ou férrico (Fe^{3+}). Esse processo ocorre tanto em condições oxidantes quanto redutoras, sendo que, nas condições oxidantes, os íons férricos tendem a prevalecer. A ausência de identificação dos minerais característicos de queima, devido ao aprisionamento de Fe^{3+} e Fe^{2+} por minerais como a anortita, gehlenita e wollastonita, provavelmente nos sítios de Al, indica fortemente o efeito do Ca nas fases de ferro (MANIATIS *et al.*, 1983).

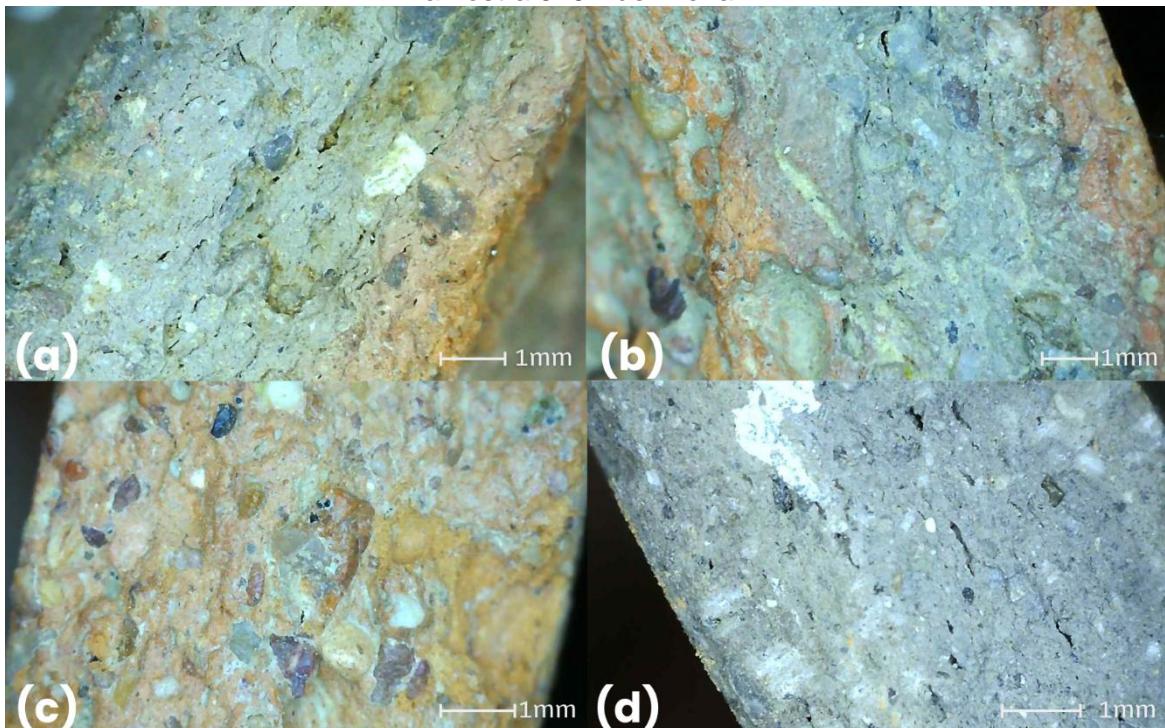
Nas argilas calcárias, o ferro se transforma diretamente em novas fases, podendo permanecer na forma férrica mesmo em condições redutoras. Em condições oxidantes, os minerais de silicato de cálcio e alumínio, como anortita e gehlenita, provavelmente se cristalizam melhor e em maior quantidade. Dessa forma, esses minerais podem acomodar maiores quantidades de ferro férrico proveniente dos óxidos de ferro, que, por sua vez, se tornam menores em tamanho e quantidade (RATHOSSI; PONTIKES, 2010a; RATHOSSI; PONTIKES, 2010b). Esse conjunto de fenômeno pode explicar a pequena percentagem de hematita identificada na pasta cerâmica por XRD e tendência de cores mais claras da pasta cerâmica.

Como não foi observada diferença significativa na composição química elementar da pasta cerâmica, o que sugere o uso de fontes de argila em comum/semelhantes ao longo de toda a ocupação, pode-se utilizar a diferença na cor da pasta cerâmica como critério para diferenciar a atmosfera de queima utilizada. Isso porque, idealmente, a mesma matéria-prima, quando submetida a diferentes técnicas de queima, geraria resultados distintos.

Portanto, a Figura 82 apresenta fotomicrografias da sessão transversal de diferentes amostras para ilustrar os diferentes tipos de processos de queima ao qual os artefatos foram submetidos. Nas imagens (a) e (b) os fragmentos cerâmicos passaram por uma queima em ambas as atmosferas. Na imagem (a), percebe-se que a oxidação não foi completa, iniciando-se apenas em uma das faces da cerâmica. Já na imagem (b) observa-se o núcleo cinza e as bordas avermelhadas indicando que tanto a face externa quanto a face interna estavam em contato com o ambiente oxidante. Esse padrão sugere que o artefato passou por uma queima redutora, seguida de uma fase final ou resfriamento em atmosfera oxidante. Essa diferença entre as faces pode ser atribuída à forma do artefato, que, por ser fechada, impede o contato da parte interna com a atmosfera oxidante, ou ainda à disposição dos artefatos durante o processo de queima. Na imagem (c) observa-se a queima completa em atmosfera oxidante, evidenciada pela cor alaranjada. Na imagem (d),

observa-se um fragmento submetido a uma queima redutora, evidenciado pela cor cinza característica apresentada.

Figura 82 – Fotomicrografias da sessão transversal da pasta do fragmento cerâmico onde a) Fotomicrografia da amostra 256A da Huaca Collud; b) Fotomicrografia da amostra 17B da Huaca Ventarrón; c) Fotomicrografia da amostra 319C de Arenal; e d) Fotomicrografia da amostra 319A de Arenal.



A análise química elementar, como observado, não revelou diferenciação significativa entre a pasta cerâmica dos diferentes sítios arqueológicos, embora tenha indicado tendências de diferenças entre os conjuntos Ventarrón-Arenal e Collud-Zarpán. Essa consistência na pasta cerâmica sugere uma similaridade de fontes de argila e nas adições utilizadas na fabricação desses artefatos ao longo de toda a ocupação desse complexo arqueológico. No entanto, nas análises mineralógicas, a tendência de separação entre os conjuntos Ventarrón-Arenal e Collud-Zarpán, observada na análise elementar, tornou-se mais evidente. Considerando que a composição elementar não revelou as diferenças significativas que foram evidenciadas na análise mineralógica, isso sugere que as diferenças entre os artefatos estão relacionadas à técnica de manufatura utilizada na fabricação.

Através das análises realizadas, foi possível inferir a faixa de temperatura de queima e a atmosfera de queima utilizados na manufatura desses artefatos, com base nos resultados obtidos para argila calcária. A faixa de temperatura foi limitada inferiormente a 800°C, devido à presença de calcita primária e silicatos de

queima nos fragmentos cerâmicos, e superiormente a 900°C pela presença da ilita/muscovita em alguns fragmentos. Dessa forma, pode-se supor que a temperatura de queima esteve entre 800°C e 900°C. Além disso, a taxa de resfriamento também é um fator decisivo na gama de minerais presentes na pasta cerâmica, além da temperatura de queima, devido a identificação do ortoclásio.

A ausência de outros minerais não necessariamente indica que a pasta cerâmica foi queimada em temperaturas superiores às inferências feitas nesse item, pois a pasta cerâmica poderia não possuir esses minerais mesmo antes da queima. Para uma melhor análise seria necessário analisar as fontes de argila da região de manufatura e realizar um estudo comparativo.

Quanto à atmosfera de queima, foi possível deduzir que, para os fragmentos característicos de cerâmica negra, a atmosfera foi predominantemente redutora devido à coloração cinza da pasta cerâmica. Por outro lado, a presença de hematita em alguns fragmentos sugeriu uma atmosfera oxidante. Já os fragmentos com características bicolores sugerem uma combinação de atmosferas redutora e oxidante, refletindo as condições variáveis durante a queima e resfriamento.

Além disso, observou-se que a influência da atmosfera de queima, seja ela oxidante ou redutora, sobre a mineralogia da pasta cerâmica é mínima, embora ainda seja possível identificar diferenças na mineralogia, como evidenciado pelas análises multivariadas das técnicas de XRD e FTIR. Essa diferença pode ocorrer devido a variações na temperatura de queima e na manipulação da atmosfera de queima que alteram a combinação e transformação mineralógica.

Percebe-se que a queima de argilas pode ser uma etapa bastante complexa que envolve diversas transformações não triviais. Além disso, as etapas anterior e posterior à queima também influenciam significativamente o resultado do produto cerâmico, bem como a escolha da matéria prima.

A ausência da identificação de possíveis minerais contendo Cl na composição da pasta cerâmica, reforça a suposição de que a presença desse elemento seja decorrente de uma adição intencional de material contendo Cl (água salgada ou sal) na matéria prima ou uma contaminação pós-deposicional, e não de um componente original da matéria prima utilizada.

7.2 ENGOBE, TINTAS E DECORAÇÕES

O método de acabamento da superfície e a fase em que é realizado dependem do propósito do recipiente e se ele será ou não decorado e como será a decoração. O acabamento pode ser concluído em um único processo logo após a modelagem, enquanto a argila ainda está plástica, ou pode não ser finalizado até que o recipiente tenha se tornado seco, onde o objetivo pode ser utilitário ou tanto utilitário quanto decorativo (SHEPARD, 1985; RICE, 1987; ROUX, 2019).

A Figura 83 ilustra os diversos tipos de decoração que os artesãos utilizaram, dividindo-se em duas categorias principais: a decoração que altera a superfície física do artefato, ou seja, decorações plásticas, como incisões, excisões, entalhes, entre outras técnicas, e a decoração pintada, que envolve o uso de tintas.

Figura 83 – Diferentes tipos de decorações dos artefatos estudados, onde (a) amostra 107 e (b) amostra 528A, ambas de Arenal; (c) amostra 60B e (d) amostra 17B, ambas da Huaca Ventarrón; (e) amostra 77E e (f) amostra 97A, ambas da Huaca Zarpán e (g) amostra 219A, (h) amostra 94 e (i) amostra 106A, todas da Huaca Collud.



Além disso, destacam-se as cerâmicas negras, que se diferenciam das demais pela superfície polida e pela coloração da superfície e da pasta cerâmica, variando de tons de preto a cinza, características resultantes da queima em atmosfera redutora. A Figura 84 apresenta alguns fragmentos de cerâmica negra.

Figura 84 – Cerâmicas negras com diferentes tratamentos de superfície e decoração, onde (a) amostra 319A e (b) amostra 504B, ambas de Arenal; (c) amostra 10 e (d) amostra 26, ambas da Huaca Ventarrón; (e) amostra 106E e (f) amostra 82B, ambas da Huaca Zarpán e (g) amostra 256B, (h) amostra 248C, ambas da Huaca Collud.



Como observado, a pintura é uma das principais técnicas de decoração de superfície. Ela pode ser realizada a partir de uma mistura de argila fina, óxidos e pigmentos, utilizando a mesma receita dos engobes (argila aquosa), ou diluindo diretamente os óxidos e pigmentos em água. As tintas são aplicadas em movimentos contínuos ou descontínuos, antes ou após a queima, utilizando ou não ferramentas. Quando aplicadas antes da queima, as tintas são aplicadas em superfícies já secas, com ou sem engobe (SHEPARD, 1985; RICE, 1987; ROUX, 2019). A Figura 83 (c) e (f) ilustram, respectivamente, a aplicação de tinta em artefatos com e sem engobe.

O tratamento de imagem realizado pelo DStretch baseia-se na aplicação de diferentes filtros que ajustam as características da imagem, proporcionando uma maior nitidez das pinturas e revelando detalhes que poderiam passar despercebidos a olho nu. Ao aplicar esses filtros nas imagens de cerâmicas arqueológicas, é possível evidenciar elementos decorativos sutis, oferecendo uma visão mais clara das decorações. As Figuras 85 e 86 ilustram alguns fragmentos cerâmicos decorados com os filtros do aplicativo DStretch, demonstrando como essa ferramenta pode realçar detalhes importantes nas peças.

Figura 85 – Fotos dos fragmentos, original e com filtro, respectivamente. (a) Fragmento 263A com o filtro YRD; (b) Fragmento 222C com filtro YWE; (c) Fragmento 219A com o filtro YRD e (d) Fragmento 263BD, com o filtro YRD; (e) Fragmento 77F com o filtro YRD; (f) Fragmento 222F com o filtro YRD; (g) Fragmento 222B com o filtro YDT; (h) Fragmento 222E com o filtro YDT; (i) Fragmento 240A com o filtro YDT e (j) Fragmento 222D com o filtro YDT.

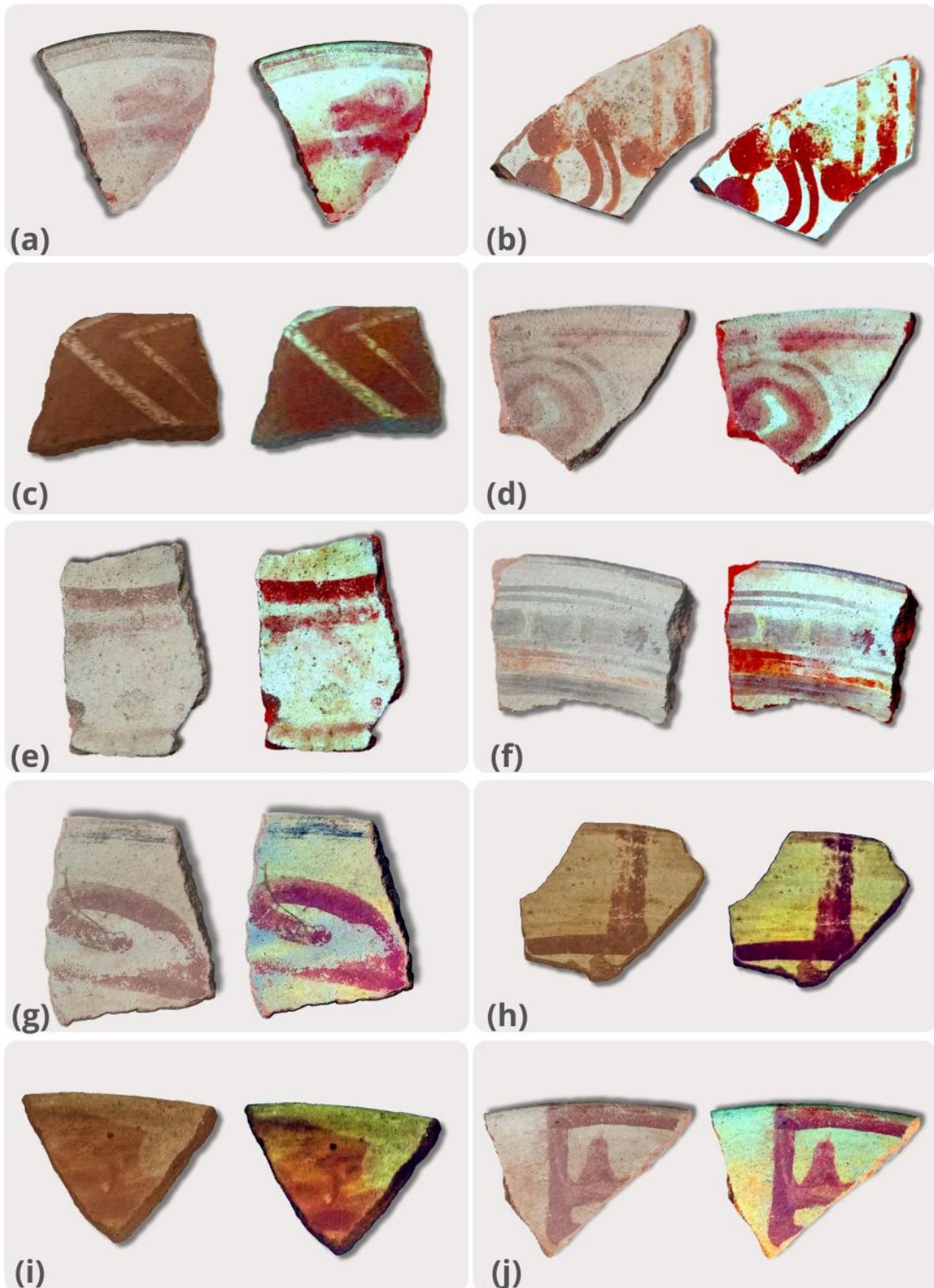


Figura 86 – Fotos dos fragmentos, original e com filtro, respectivamente. (a) Fragmento 06 com o filtro YYE (a.1) e YDT (a.2); (b) Fragmento 319P com o filtro YBK; (c) Fragmento 219B com o filtro YYE e (d) Fragmento 82C, todos com o filtro YRE (e) Fragmento 05A com filtro YDT e (f) Fragmento 60B, com o filtro YKB; (g) Fragmento 215B com filtro YDT; (h) Fragmento 34 com o filtro YDT.



Pelas Figuras 85 e 86, é possível observar como o filtro realça detalhes apagados pelo tempo, tornando os motivos mais nítidos, especialmente em contraste com os engobes. Na Figura 85, por exemplo, em (d), os traços finos se destacam mais em contraste com os traços mais grossos, que foram provavelmente aplicados com a tinta mais diluída. Em (e), as linhas que são quase imperceptíveis a olho nu tornam-se mais evidentes, assim como os quadrados em tinta preta em (f),

que ganham contornos mais definidos. Na Figura 86, em (a), o filtro destaca os motivos triangulares no canto inferior direito e torna as formas de ondas parecidas com arabescos, mais nítidas. Já em (e), a forma em tinta branca/creme se torna mais definida.

Além de melhorar a visibilidade das formas nos engobes decorados com tinta, os filtros também realçam detalhes das decorações plásticas, como a incisão na íris do olho esculpido na cerâmica, conforme ilustrado na Figura 87.

Figura 87 – Amostra 94 de Zarpán original e com o filtro YDT.



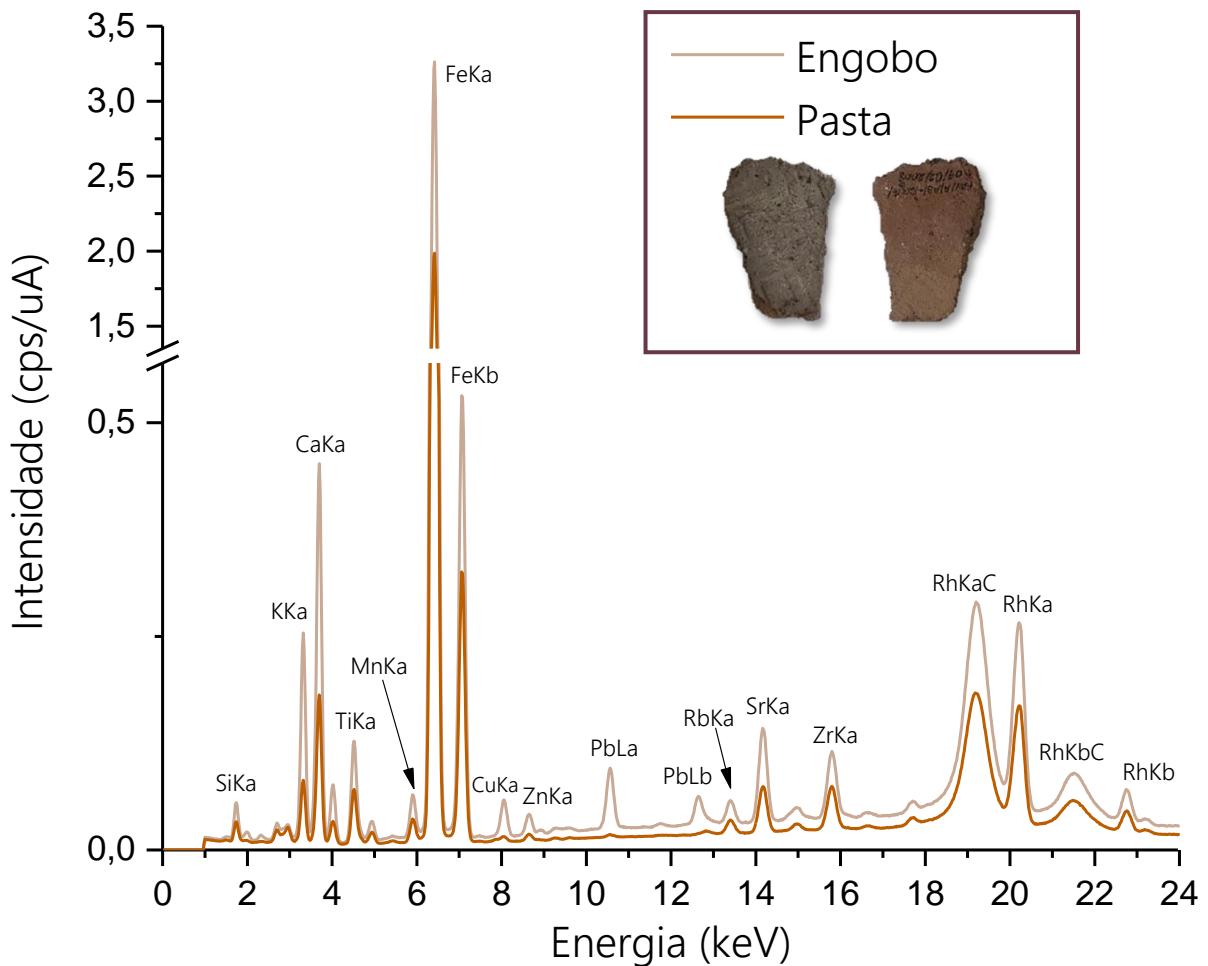
Por se tratar de fragmentos cerâmicos, é possível observar apenas partes das figuras originais, o que limita a percepção completa das representações. No entanto, este aplicativo pode ser uma ferramenta valiosa para auxiliar na reconstrução desses desenhos de forma integral, possibilitando preencher as lacunas e restabelecer as figuras originais com maior precisão. Dessa maneira, o aplicativo contribui para uma análise mais detalhada e contextualizada das cerâmicas, facilitando a compreensão dos padrões artísticos e culturais representados nas peças.

7.2.1 Composição química elementar

Na análise qualitativa dos espectros observou-se os mesmos elementos constituintes da pasta cerâmica: Al, Si, P, S, K, Ca, Ti, V, Mn, Fe, Cu, Zn, Rb, Sr, Y e Zr em todos os fragmentos, e Cl em alguns engobes.

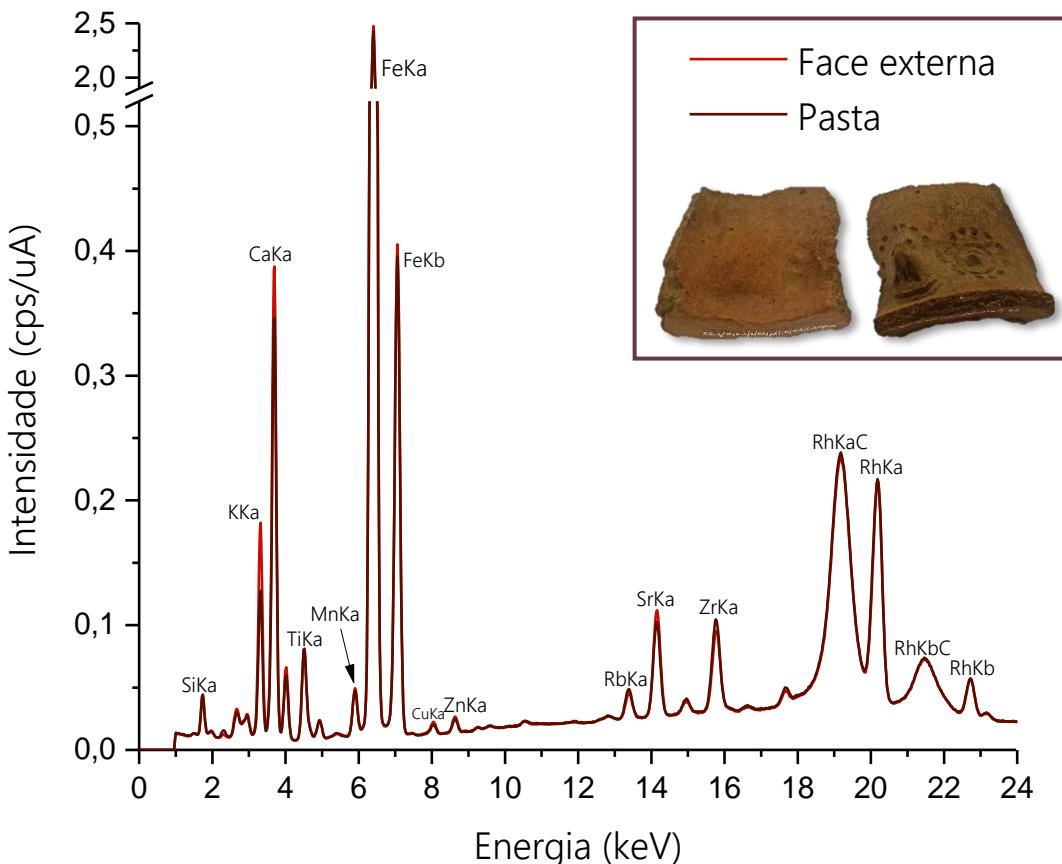
Além disso, em alguns fragmentos, os engobes apresentavam o elemento Pb, como mostra a Figura 88 com os espectros representativos da amostra 509C de Arenal.

Figura 88 – Espectro representativo da amostra 99 da Huaca Zarpán, da faixa de Ti-U para a pasta cerâmica e face externa do fragmento.



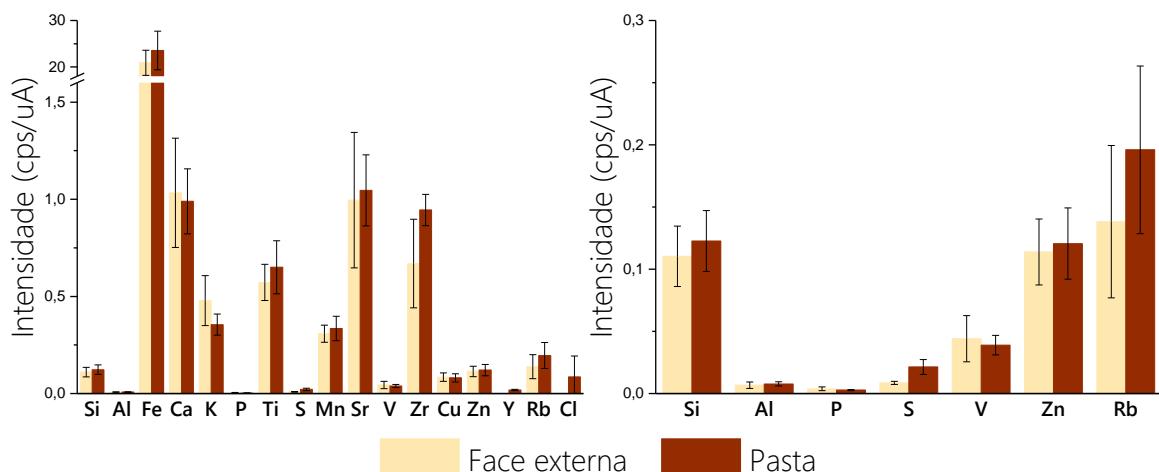
A Figura 89 indica os espectros representativos da amostra 99 da Huaca Zarpán, referente a média das medidas da pasta e a média das medidas do engobe, para melhor comparação.

Figura 89 – Espectro representativo da amostra 97C da Huaca Zarpán, da faixa de Ti-U para a pasta cerâmica e face externa do fragmento.



Como observado na Figura 89, os elementos constituintes da pasta cerâmicas são similares aos do engobe, diferenciando-se apenas pela intensidade em alguns elementos. Para uma melhor visualização das diferenças entre a pasta cerâmica e a superfície externa, foram elaborados gráficos de barras, conforme mostrado na Figura 90, onde o gráfico da esquerda apresentam todos os elementos, e o gráfico da direita apenas os elementos com intensidades menores.

Figura 90 – Gráfico de barras com a intensidade dos elementos para a pasta cerâmica e para a face externa do fragmento 97C da Huaca Zarpán.



Conforme observado na Figura 90, dentro do desvio padrão, não há diferença nas intensidades dos elementos entre a pasta cerâmica e a face externa decorada, o que sugere que nenhum engobe foi aplicado, somente decoração plástica.

Outro exemplo onde é possível observar que não foi aplicado engobe é mostrado no espectro da Figura 91 e no gráfico de barras da Figura 92.

Figura 91 – Espectro representativo da amostra 60A da Huaca Zarpán, da faixa de Ti-U para a pasta cerâmica e face externa do fragmento.

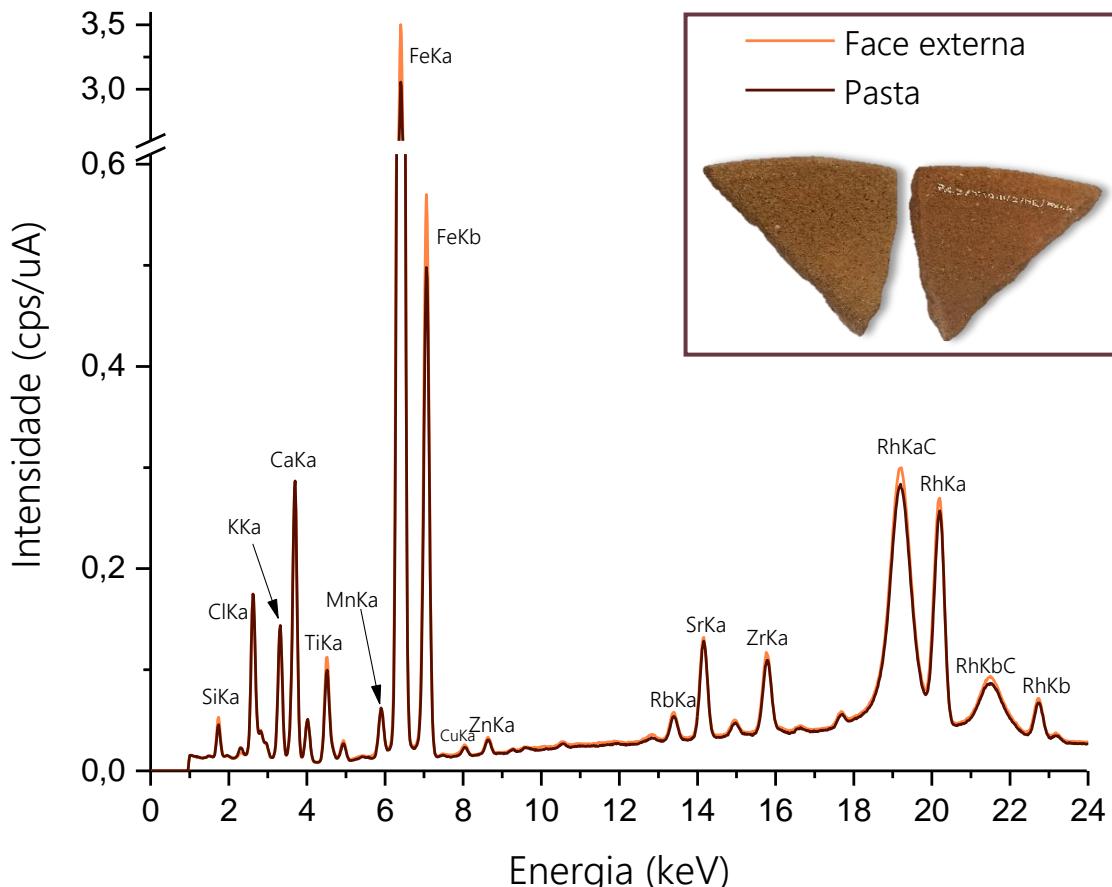
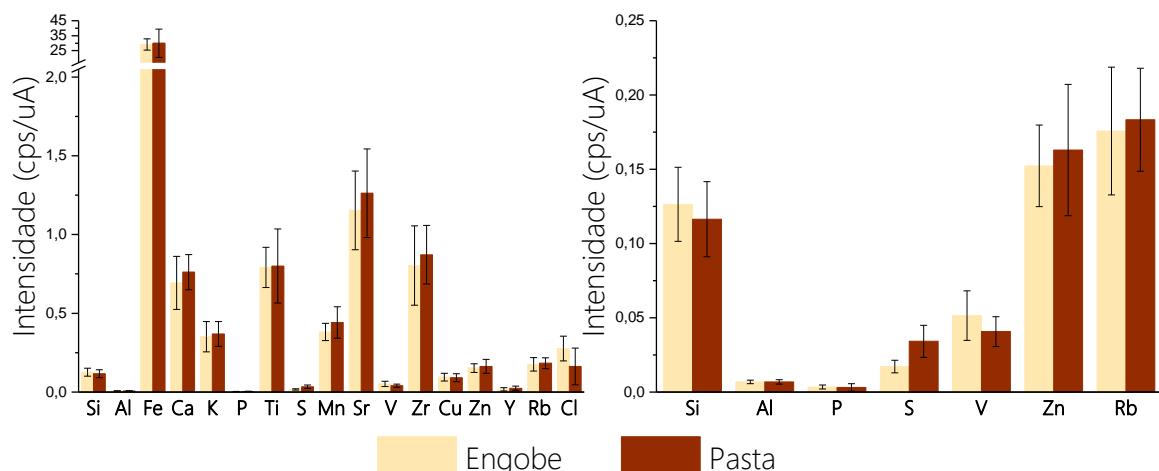
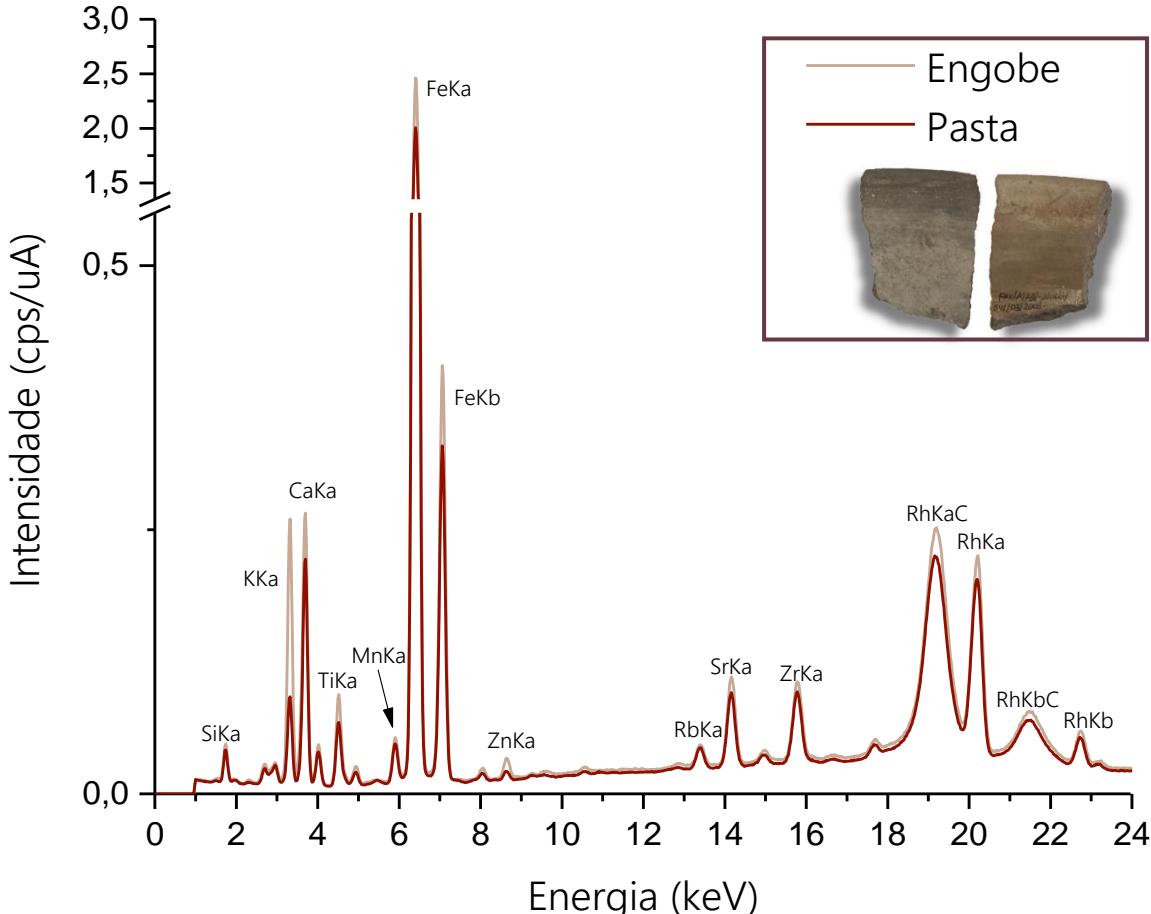


Figura 92 – Gráfico de barras com a intensidade dos elementos para a pasta cerâmica e para a face externa do fragmento 60A da Huaca Zarpán.



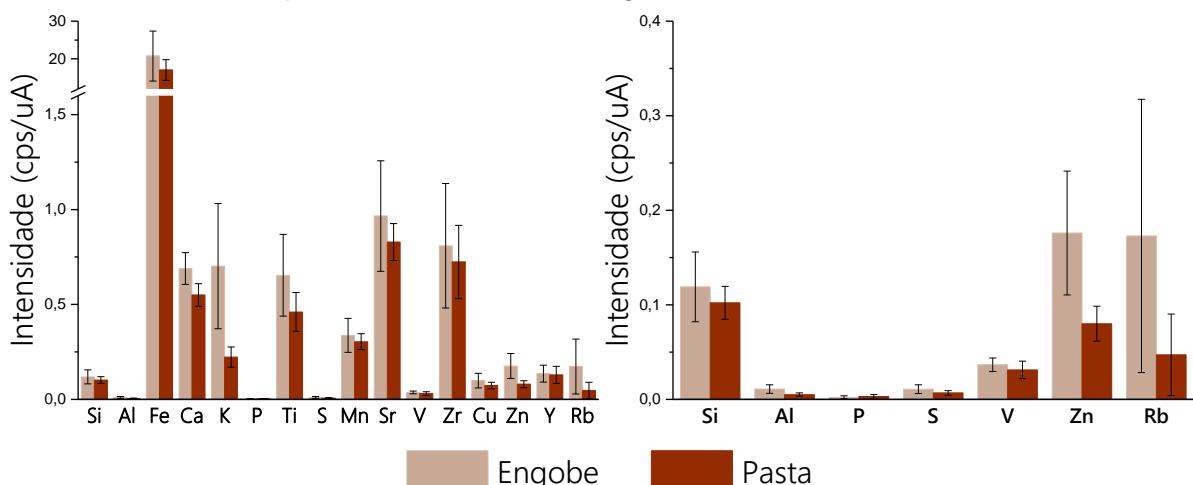
Em relação ao engobe, muitos fragmentos recebem aplicação de engobe de uma argila mais diluída, conforme mostrado na Figura 93.

Figura 93 – Espectro representativo da amostra 548C de Arenal, da faixa de Ti-U para a pasta cerâmica e engobe.



Conforme observado na Figura 93, os elementos no engobe tem uma ligeira diferença com relação à intensidade dos elementos da pasta, sendo um pouco maior no engobe. Essa diferença pode ser melhor observada na Figura 94.

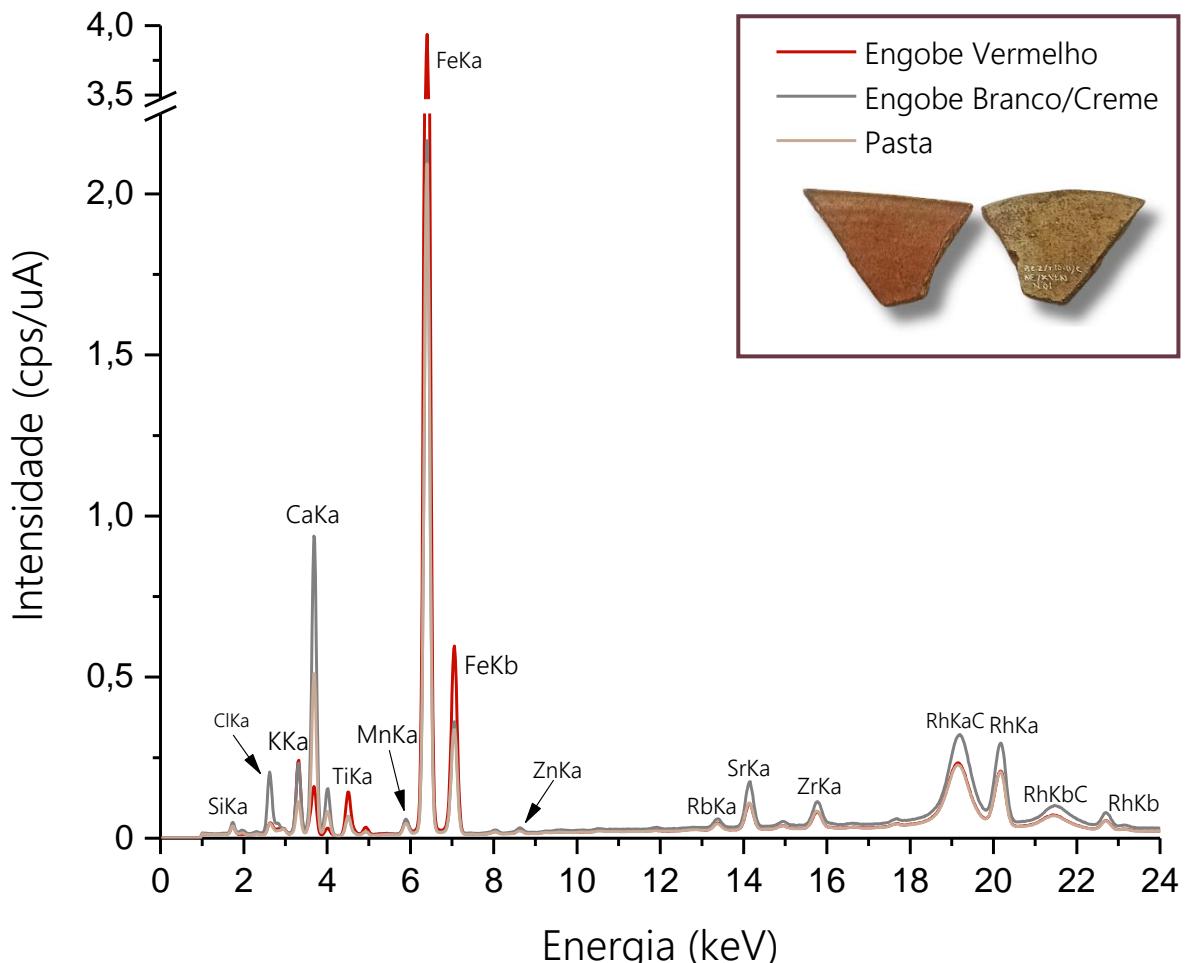
Figura 94 – Gráfico de barras com a intensidade dos elementos para a pasta cerâmica e para a face externa do fragmento 548C de Arenal.



Esse resultado sugere que uma camada de argila diluída foi aplicada sobre o engobe, preservando a tonalidade da pasta cerâmica e garantindo uma aparência visualmente homogênea entre a superfície decorada e o corpo da peça.

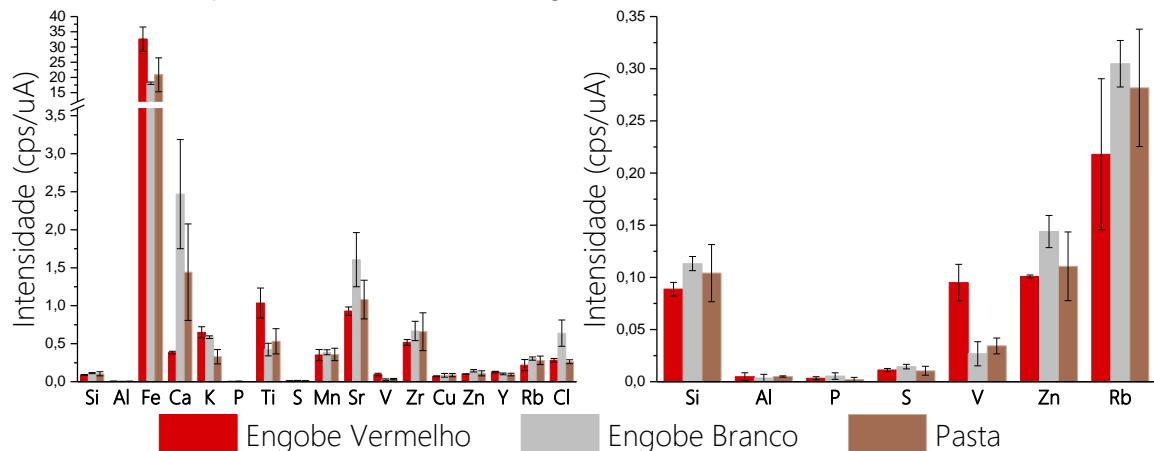
As cores presentes nas decorações e engobes dos fragmentos cerâmicos variam entre tons de branco e creme, além de abranger uma gama de vermelhos/marrons e pretos. Assim, quando a geometria dos fragmentos possibilitava, as medidas eram realizadas nas duas faces do fragmento cerâmico para melhor comparação, conforme ilustrado na Figura 95.

Figura 95 – Espectro representativo da amostra 262B da Huaca Collud, da faixa de Ti-U para a pasta cerâmica e engobes.



Pelo espectro da Figura 95 é possível observar a diferença na intensidade dos espectros dos engobes coloridos e da pasta cerâmica, conforme mostra a Figura 96, em detalhes.

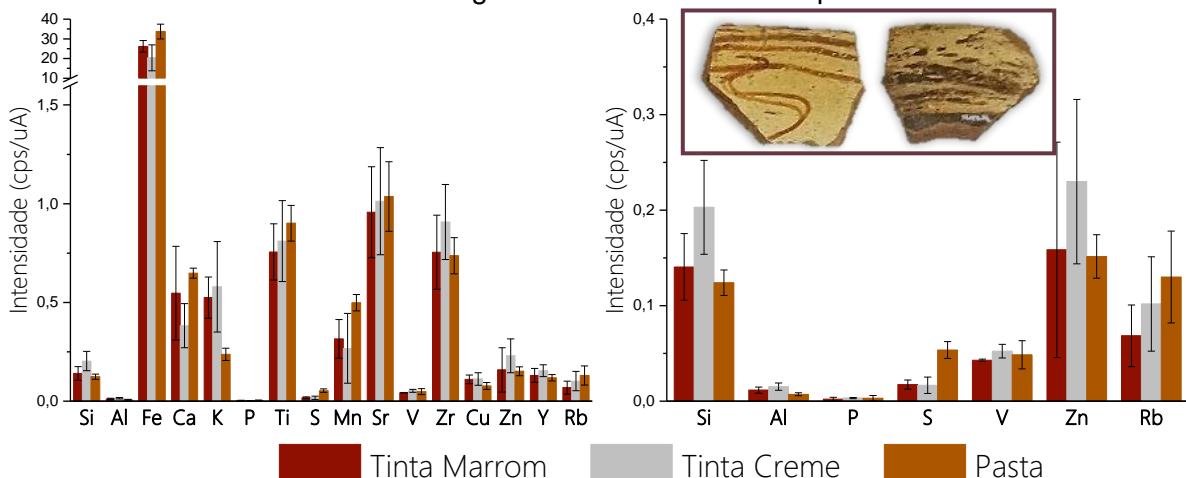
Figura 96 – Gráfico de barras com a intensidade dos elementos para a pasta cerâmica e para a face externa do fragmento 262B da Huaca Collud.



Na Figura 96, é possível observar a diferenciação entre os engobes, onde o engobe vermelho apresenta maior intensidade de Fe, enquanto o engobe branco possui maior intensidade de Ca. Esses resultados sugerem que, para a obtenção da tinta vermelha, era provavelmente utilizado algum tipo de ocre ou óxido de ferro, enquanto para a tinta branca, é possível que tenham sido empregados materiais como gesso ou calcita.

Além disso, a ocorrência de tintas nas tonalidades de creme, cujo elemento diferencial pode não ser necessariamente o Ca, mas sim Si e/ou Al, é observada conforme ilustrado na Figura 97. Esse resultado sugere a utilização de outros minerais que oferecem a cor branca, com outra fórmula química, como por exemplo a muscovita, caulim e quartzo.

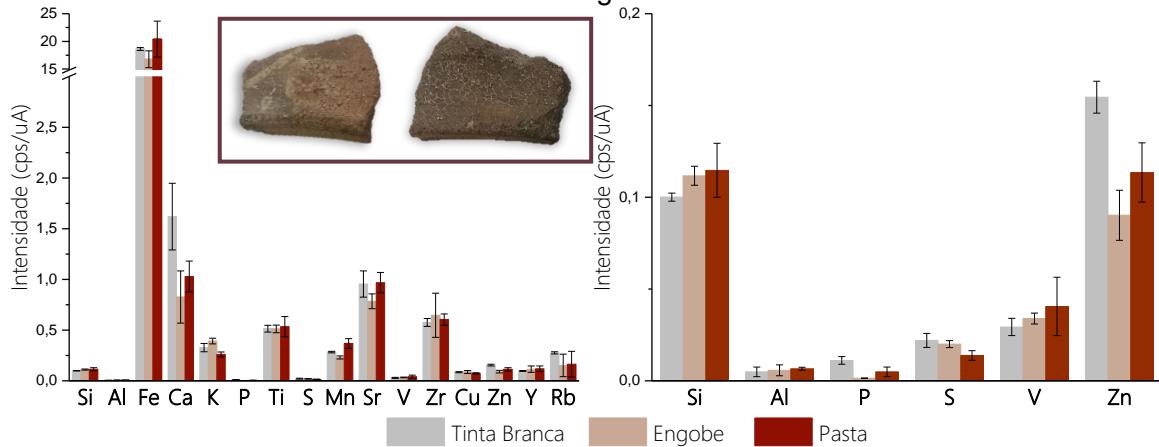
Figura 97 – Gráfico de barras com a intensidade dos elementos para a pasta cerâmica e tintas do fragmento 82C da Huaca Zarpán.



Ademais, na tinta branca é possível observar que, além de Si e Al, o Ca está relacionado ao P em alguns fragmentos, o que pode indicar o uso de fosfato

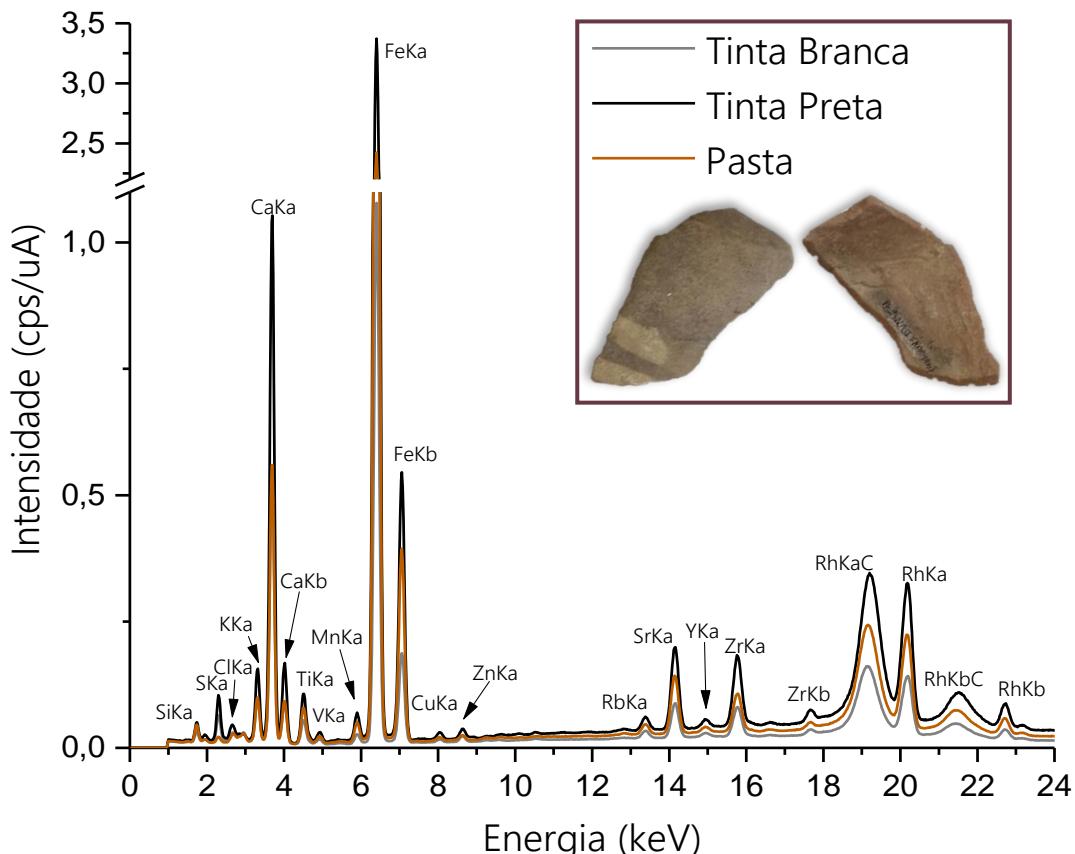
de cálcio, conhecido como branco de osso, proveniente do processamento de osso. Essa relação pode ser observada na Figura 98, com o gráfico de barras dos elementos encontrados no fragmento 319P de Arenal.

Figura 98 – Gráfico de barras com a intensidade normalizada dos elementos para a pasta cerâmica e tintas das amostras 319P de Arenal.



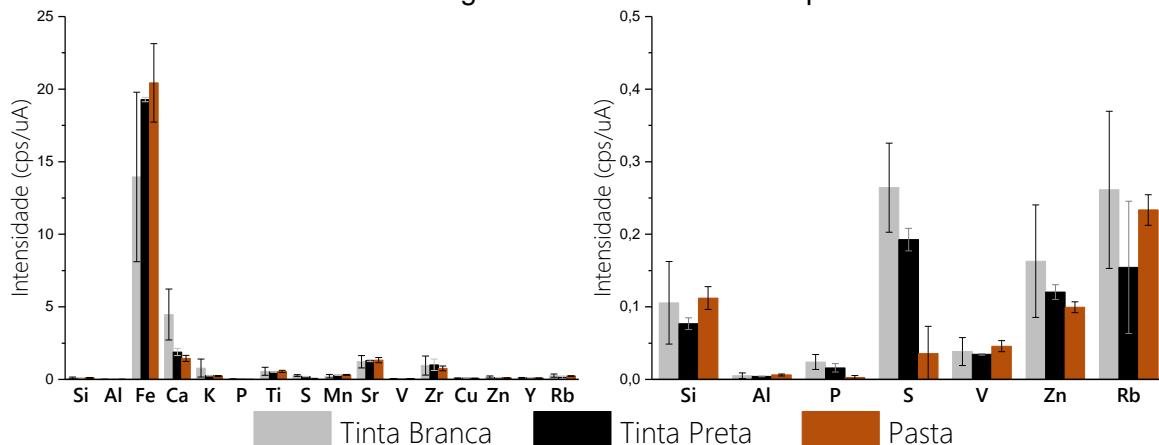
Em relação às tintas pretas, embora poucos fragmentos apresentem essa coloração na decoração, observa-se que elas seguem o mesmo padrão da tinta vermelha, com maior intensidade de ferro, conforme mostrado na Figura 99. Esse resultado sugere que a tinta preta foi provavelmente obtida a partir de óxido de ferro.

Figura 99 – Espectros referente a amostra 60C da Huaca Ventarrón.



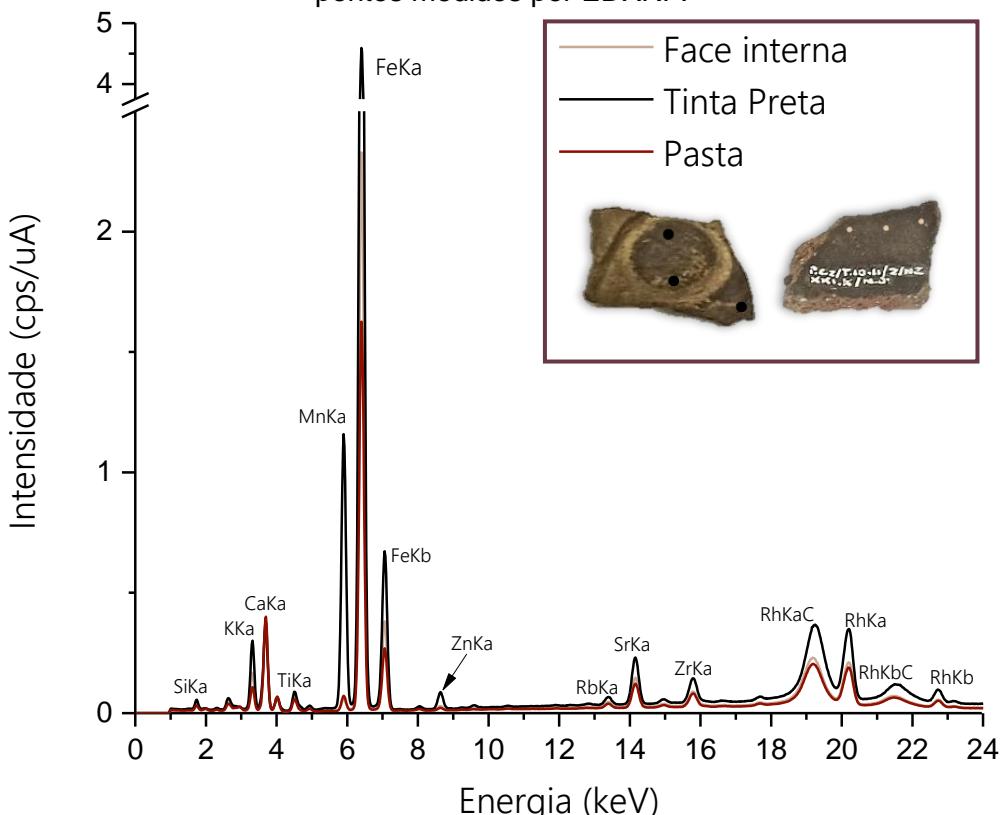
Devido às variações na distância entre amostra e detector nas medições causadas pela geometria do fragmento, a Figura 100 apresenta o gráfico de barras com a intensidade dos elementos, normalizada pelo RhKa.

Figura 100 – Gráfico de barras com a intensidade dos elementos para a pasta cerâmica e tintas do fragmento 82C da Huaca Zarpán.



Ainda para a tinta preta, o elemento Mn foi característico para essa cor no engobe de um único fragmento, conforme mostra a Figura 101. Esse resultado sugere algum tipo de uso de óxido de manganês ou ocre castanho na decoração do engobe.

Figura 101 – Espectro representativo da amostra 77C da Huaca Zarpán, da faixa de Ti-U para a pasta cerâmica, tinta preta e face interna. Os pontos na fotografia representam os pontos medidos por EDXRF.



As tintas foram provavelmente elaboradas a partir de minerais e argilas disponíveis, conforme as suposições aqui levantadas. Contudo, como não foi possível realizar análises moleculares nas tintas utilizadas, a identificação dos pigmentos foi baseada nos elementos característicos de cada cor, associando-os aos minerais mais prováveis, conforme mostra a Tabela 13. Mais espectros representativos das tintas, engobes e pasta dos fragmentos encontram-se no Apêndice E.3 – Espectros de EDXRF.

Tabela 13 – Mineral utilizado e elementos característicos associados às cores das tintas utilizadas nas decorações dos artefatos.

Cor	Elemento característico	Material utilizado	Composição Química
Vermelho/Marrom	<i>Fe</i>	Ocre	$Fe_2O_3H_2O + argila + sílica$
		Hematita (Óxido de ferro)	Fe_2O_3
Preto	<i>Fe</i>	Magnetita (Óxido de ferro (II/III))	Fe_3O_4
		<i>Mn</i>	Pirolusita (Óxido de manganês (IV))
Branco/Creme	<i>Fe, Mn</i>	Ocre Castanho	$Fe_2O_3MnO_2 \cdot nH_2O + argila$
		<i>Ca</i>	Calcita/Giz
	<i>Ca</i>	Gesso (Gipsita)	$CaSO_4 \cdot 2H_2O$
		<i>Ca, P</i>	Branco de osso (Fosfato de cálcio)
	<i>Al, Si</i>	Muscovita	$Kal_2(Si_3Al)O_{10}(OH, F)_2$
		Caulim	$Al_2Si_2O_5(OH)_4 \cdot 2H_2O$
	<i>Si</i>	Quartzo	SiO_2

Fonte: Adaptado de Silva e Appoloni (2009).

Conforme apresentado na Tabela 13, os possíveis minerais utilizados como pigmentos na decoração da cerâmica foram identificados nas amostras de pasta cerâmica por meio das técnicas de XRD e FTIR, evidenciando a disponibilidade

desses minerais na região, uma vez que provêm diretamente da matéria-prima e não são resultado de transformações durante o processo de queima. Entre os minerais identificados estão hematita, muscovita, quartzo e calcita, além da presença de caulim, conforme evidenciado pelas fotomicrografias.

O estudo de Wright, Meneses e Laval (2015), que analisou os materiais utilizados nas pinturas dos murais da Huaca Ventarrón, um dos exemplos mais antigos de pintura mural na região andina e no continente americano, identificou uma mistura de calcita e ilita para a cor branca, óxidos de ferro para as cores vermelha e óxidos de ferro com adição de argila para a cor preta. As técnicas utilizadas nesse estudo incluíram FTIR, SEM-EDS, XRF e microscopia óptica. Esses resultados corroboram as hipóteses levantadas neste trabalho, sugerindo que os mesmos materiais foram empregados tanto nas pinturas dos murais quanto nas decorações cerâmicas.

De maneira resumida, observa-se pouca variabilidade nos materiais utilizados na fabricação das tintas vermelhas, sendo predominantemente óxidos de ferro. Quanto à tinta preta, foram encontrados poucos fragmentos que a utilizam em sua decoração. A maioria sugere o uso de óxido de ferro, e em um único fragmento pode-se indicar o uso de óxido de manganês ou ocre castanho. Em contrapartida, a tinta branca foi encontrada em maior quantidade de fragmentos, e apresentando uma maior diversidade de matérias-primas e misturas empregadas em sua produção.

8. CONCLUSÕES

Com o objetivo de caracterizar e investigar similaridades e diferenças entre os fragmentos cerâmicos de diferentes estratigrafias, cultura e períodos atribuídos, provenientes de quatro sítios arqueológicos, Huaca Ventarrón, Arenal, Huaca Zarpán e Huaca Collud, foi desenvolvido um protocolo de análise estruturado em duas fases. Na primeira fase, foram aplicadas técnicas não invasivas para a caracterização inicial dos fragmentos. Na segunda fase, foram utilizadas técnicas invasivas, nas quais pequenas quantidades de pó foram extraídas dos fragmentos para análises mais detalhadas.

A amostragem estratégica da primeira fase foi realizada com base nas análises multivariadas exploratórias realizadas com os dados de EDXRF, a partir do qual foram selecionadas amostras para perfuração na lateral do fragmento cerâmico, na sessão transversal. Nessa etapa, 88 amostras foram analisadas pela técnica de FTIR (45% da amostragem total), 45 amostras foram analisadas por XRD (23% da amostragem total) e 24 amostras pela espectrometria gama (13% da amostragem total). Além disso, a fotomicrografia foi utilizada como técnica complementar ao XRD para análise petrográfica, ou seja, para a identificação visual dos minerais nas fotomicrografias das amostras analisadas por XRD.

Na análise qualitativa dos espectros de EDXRF para a pasta cerâmica, foram identificados os seguintes elementos: Al, Si, P, S, K, Ca, Ti, V, Mn, Fe, Cu, Zn, Rb, Sr, Y, Zr, e Cl. A análise multivariada exploratória (PCA e HCA) aplicada aos dados de espectro da faixa de Ti-U obtidos por EDXRF para a pasta cerâmica, não revelou uma diferenciação significativa entre os fragmentos cerâmicos em relação ao sítio arqueológico de origem. Esse resultado indica que os fragmentos cerâmicos de Arenal e das Huacas Zarpán, Collud e Ventarrón seriam estatisticamente semelhantes entre si. No entanto, foi possível identificar padrões de maior semelhança entre os fragmentos da Huaca Zarpán com a Huaca Collud e da Huaca Ventarrón com os fragmentos de Arenal. Essa pequena diferença entre o conjunto Collud-Zarpán com Ventarrón-Arenal se torna mais evidente ao utilizar os espectros para a faixa dos elementos leves (Na-Sc). Ao utilizar as intensidades dos elementos identificados por EDXRF para a análise de PCA, a tendência de separação entre os fragmentos dos conjuntos Collud-Zarpán e Ventarrón-Arenal se torna mais pronunciada, influenciada principalmente pelos elementos Ca, Al, Si e K.

As análises moleculares (FTIR e XRD) permitiram identificar a mineralogia presente na pasta cerâmica. A partir dos difratogramas obtidos pela técnica de XRD, foram identificados e quantificados os seguintes minerais: anortita, ortoclásio, quartzo, calcita, muscovita, hematita e ilita. A análise de PCA realizada com os difratogramas revelou uma clara distinção entre os fragmentos dos conjuntos Collud-Zarpán e Ventarrón-Arenal, com exceção de três fragmentos dos conjuntos Collud-Zarpán que se agruparam com o conjunto Ventarrón-Arenal. Esse resultado foi influenciado principalmente pelos minerais quartzo e pela anortita. Considerando que o quartzo e a anortita contêm elementos como Ca, Si e Al em sua composição, a diferenciação observada entre os sítios arqueológicos, com base na mineralogia dos fragmentos, reforça a tendência de separação observada nas análises de PCA, tanto para a faixa dos elementos leves quanto para a intensidade desses elementos. O quartzo e anortita têm maior influência no conjunto Ventarrón-Arenal, enquanto o K, relacionado feldspato potássico, mica/ilita, tem maior peso para os fragmentos de Collud-Zarpán.

Os resultados obtidos com a técnica de FTIR corroboram com os resultados obtidos com a técnica de XRD nas análises dos espectros normais. Ao realizar a segunda derivada do espectro é possível distinguir bandas sobrepostas, correspondentes a minerais que apresentam bandas características em número de ondas próximos, o que permitiu identificar e diferenciar as meta-argilas que compõem a pasta cerâmica. Assim, foi possível identificar que a matéria prima era uma mistura de argilominerais como esmectita, ilita e caulinita. Além disso, a análise da segunda derivada de FTIR permitiu diferenciar entre a calcita primária e calcita secundária, sendo observada uma maior incidência de calcita nos fragmentos do conjunto Ventarrón-Arenal. Devido à complexidade dos espectros de FTIR, as análises de PCA não revelaram diferença significativa. No entanto, ao delimitar a região das bandas de quartzo no espectro de segunda derivada, foi possível identificar mais uma tendência de diferenciação entre os conjuntos Ventarrón-Arenal e Collud-Zarpán.

Pela técnica de espectrometria gama foi possível identificar os radioisótopos presentes na pasta cerâmica, sendo eles Tl-208, Pb-212, Pb-214, Bi-214, e K-40. As análises de PCA com o espectro inteiro não revelaram diferença significativa, no entanto, ao delimitar a região do K-40, observou-se uma tendência de diferenciação entre as amostras do conjunto Ventarrón-Arenal e Collud-Zarpán. Esse comportamento corrobora com as análises de PCA realizadas por EDXRF com as

intensidades dos elementos e com a mineralogia identificada por XRD e FTIR, uma vez que o ortoclásio é um feldspato potássico, e tanto a muscovita quanto a ilita também contêm potássio em sua composição.

Além disso, devido às características geoquímicas do U, Th e do K, as razões entre as concentrações desses elementos podem fornecer informações relevantes sobre processos mineralógicos e ambiente deposicional. A partir da razão Th/K, é possível indicar a possível composição da pasta cerâmica, resultando, em sua maioria, em feldspatos. A razão Th/U, por sua vez, permite identificar o ambiente deposicional como oxidante, condição que favorece a lixiviação do urânio. O gráfico de dispersão das razões Th/K e Th/U fornece informações semelhantes em relação ao tipo de minerais argilosos e ambiente de deposição predominante, caracterizando como majoritariamente composto por feldspatos e um ambiente deposicional favorável à lixiviação do U. Embora algumas concentrações estejam abaixo do limite de quantificação, as análises produziram resultados satisfatórios e que corroboraram com as demais análises e técnicas aplicadas.

As fotomicrografias analisadas reforçam as análises anteriores, permitindo a identificação visual dos minerais obtidos pelas técnicas moleculares mencionadas, mostrando que a utilização do microscópio digital é uma alternativa eficiente e não destrutiva para a realização de análises petrográficas. Além dos minerais, também foi possível observar processos de transformações mineralógicas resultantes do intemperismo e a diferença de coloração na pasta cerâmica que a atmosfera de queima gera durante a cocção do artefato.

Com base na mineralogia identificada, foi possível inferir uma faixa de temperatura de queima entre 800°C e 900°C, indicada inferiormente pela presença da calcita primária e silicatos de queima, e superiormente pela presença da ilita/muscovita. A atmosfera de queima foi predominantemente redutora para as cerâmicas negras, devido à coloração cinza da pasta cerâmica, e oxidante para as amostras com a pasta de coloração avermelhada, confirmada pela identificação da hematita pelas técnicas moleculares. Além disso, através das fotomicrografias foi possível observar a utilização de atmosfera oxidante e redutora na cozedura de alguns artefatos. A presença do ortoclásio, sugere que a velocidade de resfriamento do artefato cerâmico também é um fator determinante na composição mineralógica do artefato. Assim, pequenas variações nessas etapas da manufatura, combinadas com

a complexa interação dos componentes de uma argila calcária, podem gerar as diferenças observadas.

Em relação à superfície externa dos fragmentos cerâmicos, foi possível identificar artefatos com e sem engobes, além de diferentes tipos de decorações, incluindo tintas e decorações plásticas. Na análise qualitativa dos espectros de EDXRF dos engobes e tintas, foram identificados os seguintes elementos: Al, Si, P, S, K, Ca, Ti, V, Mn, Fe, Cu, Zn, Rb, Sr, Y, Zr, Cl e Pb. Como as tintas foram provavelmente elaboradas a partir de minerais e argilas disponíveis, as análises realizadas com a técnica de EDXRF permitiram inferir alguns minerais que podem ter sido utilizados na fabricação das tintas empregadas nas decorações dos artefatos, com base nos elementos característicos de cada tinta relacionado a cor.

A partir do elemento Fe, sugere-se a utilização de óxidos de ferro, como o ocre, hematita e magnetita, misturados com argila ou não, para as cores vermelha e preta, respectivamente. Para o preto, cujo elemento característico foi Mn ou a combinação Fe e Mn, sugere-se o uso de pirolusita ou ocre castanho, respectivamente. Quanto à tinta branca, cujo elemento característico foi o Ca, sugere-se o uso de calcita/giz ou gesso. Para os brancos em que os elementos característicos foram Al e Si, sugere-se o uso de muscovita, caulim ou quartzo. Para os brancos em que os elementos característicos foram Ca e P, sugere-se o uso de branco de osso.

Devido às características da cor e possivelmente à disponibilidade de recursos, observa-se uma maior variedade de tintas brancas, provenientes de diferentes minerais, processos e misturas. Já as tintas vermelha e preta são, em sua maioria, feitas à base de óxidos de ferro.

Ademais, o Cl identificado na pasta cerâmica, assim como nas tintas e engobes, não é um componente natural da argila e pode ter sido introduzido nos fragmentos cerâmicos devido a diversos fatores. Em um contexto arqueológico, uma hipótese seria o uso de água do mar na confecção dos artefatos, o que resultaria em uma pasta cerâmica mais clara, ou ainda, práticas culturais envolvendo o uso de água do mar ou sal. Outra possível explicação seria a contaminação ambiental e a salinização do solo, resultantes das condições desérticas e clima semiárido da região, associada à irrigação artificial das plantações nos arredores dos sítios. Considerando que os sítios de Huaca Collud e Huaca Zarpán apresentam maior incidência de Cl e estão cercados por plantações de cana-de-açúcar e moradias, é possível que estejam mais suscetíveis a essa contaminação. Além disso, a presença deste elemento nas

cerâmicas analisada pode ser resultado de processos de intemperismo, associados à circulação de soluções ricas em cloreto e ao transporte desses constituintes para os fragmentos de cerâmica, onde se precipitam como evaporitos. Dada a maior influência do elemento K no conjunto Collud-Zarpán, identificada por meio das análises de PCA com dados de EDXRF, e sua correlação com a maior incidência de Cl nesse conjunto, sugere-se que a precipitação do evaporito silvita, um sal de potássio, tenha ocorrido.

O complexo arqueológico Ventarrón-Collud possui um longo período de ocupação e, quando combinado com um extenso conjunto de material arqueológico, torna-se um desafio nas investigações arqueológicas. Dentro desse cenário, tem-se Huaca Ventarrón e Arenal, que precede a era cerâmica, e as Huacas Collud e Zarpán, que já apresentavam a tecnologia cerâmica. Portanto, para auxiliar no desenvolvimento de hipóteses e teorias sobre as dinâmicas sociais complexas da região, técnicas moleculares, atômicas e nuclear surgem como ferramentas importantes para a obtenção de informações sobre esses artefatos cerâmicos.

Em resumo, os resultados indicam a similaridade da composição elementar dos artefatos. Essa concordância, apesar da variabilidade estilística e de contexto de proveniência, sugere uma consistência na obtenção de matéria-prima, ou seja, nas fontes de argila utilizadas e adições empregadas durante a manufatura desses artefatos ao longo de toda a ocupação desse complexo arqueológico, que se estendeu por centenas de anos. As diferenças mineralógicas observadas por meio das técnicas moleculares e nuclear indicam que, embora a matéria prima seja a mesma, nesse caso a argila calcária, as diferenças se deram nas etapas subsequentes à escolha da matéria prima. Na etapa de cozedura do artefato, pode haver pequenas variações na temperatura de queima, atmosfera de queima e resfriamento, o que resultaria nas diferenças observadas. Além disso, foi identificada uma diferença significativa nos processos de intemperismo entre os conjuntos Ventarrón-Arenal e Collud-Zarpán, que pode ser atribuído ao ambiente deposicional distinto de cada um.

9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADAMS, John A. S.; WEAVER, Charles E.. Thorium-to-Uranium Ratios as Indicators of Sedimentary Processes: example of concept of geochemical facies. **Aapg Bulletin**, [S.L.], v. 42, p. 387-430, 1958. American Association of Petroleum Geologists AAPG/Datapages. <http://dx.doi.org/10.1306/0bda5a89-16bd-11d7-8645000102c1865d>.

AIDENE, Soraya *et al.* Assessment of the physical properties, and the hydrogen, carbon, and oxygen content in plastics using energy-dispersive X-ray fluorescence spectrometry. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, [S.L.], v. 165, p. 105771, mar. 2020. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.sab.2020.105771>.

AKYUZ, S. *et al.* FT-IR and micro-Raman spectroscopic study of decorated potteries from VI and VII century BC, excavated in ancient Ainos – Turkey. **Journal Of Molecular Structure**, [S.L.], v. 834-836, p. 150-153, maio 2007. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.molstruc.2006.12.011>.

AKYUZ, Sevim *et al.* Analysis of ancient potteries using FT-IR, micro-Raman and EDXRF spectrometry. **Vibrational Spectroscopy**, [S.L.], v. 48, n. 2, p. 276-280, nov. 2008. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.vibspec.2008.02.011>.

ALVA MENESES, I. Los complejos de Cerro Ventarrón y Collud-Zarpán: del Precerámico al Formativo en el valle de Lambayeque. **Boletín de Arqueología PUCP**, n. 12, p. 97-117, 20 mar. 2008.

ALVA-MENESES, Ignácio. Arqueología. In: Alva MENESES, Ignácio. (org.). **Ventarrón y Collud: origen y desarrollo de la civilización en la Costa Norte del Perú**. Lambayeque: Unidad Ejecutora 005 Naylamp Lambayeque, 2012.

ALVA, C. A. *et al.* Problemas de drenaje y salinidad en la costa peruana. Peru: Wageningen: Ilri, 1976., 1997. 116 p. (ILRI. Bulletin, 16).

ALVA, Walter; ALVA MENESES, Ignácio. Generalidades. In: Alva MENESES, Ignácio. (org.). **Ventarrón y Collud: origen y desarrollo de la civilización en la Costa Norte del Perú**. Lambayeque: Unidad Ejecutora 005 Naylamp Lambayeque, 2012.

ANDERSEN, Morten B. *et al.* The terrestrial uranium isotope cycle. **Nature**, [S.L.], v. 517, n. 7534, p. 356-359, 14 jan. 2015. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1038/nature14062>.

ANJOS, R.M. et al. Correlations between radiometric analysis of Quaternary deposits and the chronology of prehistoric settlements from the southeastern Brazilian coast. **Journal Of Environmental Radioactivity**, [S.L.], v. 101, n. 1, p. 75-81, jan. 2010. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jenvrad.2009.08.013>.

ANNAMALAI, G. Raja et al. Analytical investigation of archaeological pottery fragments excavated from Porunthal, Tamil Nadu, India. **Cerâmica**, [S.L.], v. 66, n. 379, p. 347-353, set. 2020. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/0366-69132020663792811>.

APPOLONI, C. R., PARREIRA, P.S. and DE SOUZA, E. **A gamma ray study of indian ceramics from southern Brazil**. Conference Records of the 4th International Conference on Non-Destructive Testing of Works of Art, Berlin, V. 01, pp. 400-407, 1994.

APPOLONI, C. R., et al. Estudo de cerâmicas arqueológicas do Paraná por técnicas nucleares não destrutivas. **Rev. Do Museu de Arqueológica e Etnologia**, São Paulo, Suplemento 2; 135-149, 1997.

APPOLONI, C. R. e PARREIRA, P. S. Doze anos de atividades em artes e arqueometria no laboratório de física nuclear aplicada da universidade estadual de Londrina. **Revista Brasileira de Arqueometria, Restauração e Conservação**, v.3, No. 6, p.301-304, 2007.

ARAUJO, Cheila Sumenssi et al. Study of ceramics from Brazilian slave quarters of the XVIII and XIX centuries by EDXRF and multivariate analysis. **Applied Radiation And Isotopes**, [S.L.], v. 191, p. 110560, jan. 2023. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apradiso.2022.110560>.

ARCURI, M. M. Paisaje y monumentalidad en Ventarrón: nuevos aportes al debate acerca del origen del “Estado” en el Período Inicial Inicial Andino. In: ALVA MENESSES, Ignácio (Org.). **Ventarrón y Collud: origen y desarrollo de la civilización en la Costa Norte del Perú**. 1a ed. Lambayeque: Unidad Ejecutora 105 Naylamp-Lambayeque, 2012.

ARRUDA, Walter Oleschko. Wilhelm Conrad Röntgen: 100 years of x-rays discovery. **Arquivos de Neuro-Psiquiatria**, [S.L.], v. 54, n. 3, p. 525-531, set. 1996. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s0004-282x1996000300027>.

BARILARO, D. et al. Spectroscopic techniques applied to the characterization of decorated potteries from Caltagirone (Sicily, Italy). **Journal Of Molecular Structure**, [S.L.], v. 744-747, p. 827-831, jun. 2005. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.molstruc.2004.11.083>.

BARONE, G. et al. Spectroscopic investigation of Greek ceramic artefacts. **Journal Of Molecular Structure**, [S.L.], v. 651-653, p. 449-458, jun. 2003. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s0022-2860\(02\)00665-8](http://dx.doi.org/10.1016/s0022-2860(02)00665-8).

BARONE, G. et al. FT-IR spectroscopic analysis to study the firing processes of prehistoric ceramics. **Journal Of Molecular Structure**, [S.L.], v. 993, n. 1-3, p. 147-150, maio 2011a. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.molstruc.2010.12.018>.

BARONE, G. et al. Characterisation of archaeological pottery: the case of “Ionian Cups”. **Journal Of Molecular Structure**, [S.L.], v. 993, n. 1-3, p. 142-146, maio 2011b. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.molstruc.2011.01.028>.

BASTOS, Rodrigo Oliveira. **Radioatividade de rochas provenientes das formações geológicas pertencentes à bacia hidrográfica do rio Tibagi**. 2008. 209 p. Tese de Doutorado (Doutorado em Física) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2008.

BAYAZIT, Murat; İşd̄K, Iskender; ISSI, Ali. Investigating the firing technologies of Part-Roman potsherds excavated from Kuriki (Turkey) using thermal and vibrational spectroscopic techniques. **Vibrational Spectroscopy**, [S.L.], v. 78, p. 1-11, maio 2015. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.vibspec.2015.03.002>.

BÉARAT, Hamdallah et al. Influence de NaCl sur la couleur et la composition chimique des pâtes céramiques calcaires au cours de leur cuisson. **Revue D'Archéométrie**, [S.L.], v. 13, n. 1, p. 43-53, 1989. PERSEE Program. <http://dx.doi.org/10.3406/arsci.1989.871>.

BENEDETTO, G.; et al. Infrared spectroscopy in the mineralogical characterization of ancient pottery. **Journal Of Cultural Heritage**, [S.L.], v. 3, n. 3, p. 177-186, jul. 2002. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s1296-2074\(02\)01178-0](http://dx.doi.org/10.1016/s1296-2074(02)01178-0).

BLONSKI, Maria Sélia; APPOLONI, Carlos Roberto; PARELLADA, Cláudia Inês. Analysis of Archaeological Ceramics from the Paranaense Museum Collection by EDXRF Technique. **Semina: Ciências Exatas e Tecnológicas**, [S.L.], v. 44, p. 1-7, 11 set. 2023. Universidade Estadual de Londrina. <http://dx.doi.org/10.5433/1679-0375.2023.v44.47994>.

BORTOLETO, Gisele Gonçalves et al. X-ray scattering and multivariate analysis for classification of organic samples: a comparative study using rh tube and synchrotron radiation. **Analytica Chimica Acta**, [S.L.], v. 595, n. 1-2, p. 38-42, jul. 2007. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.aca.2006.11.067>.

BRO, Rasmus; SMILDE, Age K.. Centering and scaling in component analysis. **Journal Of Chemometrics**, [S.L.], v. 17, n. 1, p. 16-33, jan. 2003. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1002/cem.773>.

BRUKER. **Espectrómetro FT-IR VERTEX 70v.** Disponível em: <https://www.bruker.com/pt/products-and-solutions/infrared-and-raman/ft-ir-research-spectrometers/vertex-research-ft-ir-spectrometer/vertex-70v-ft-ir-spectrometer.html>. Acesso em: 22 out. 2023.

BRUNI, Silvia *et al.* External Reflection FTIR Spectroscopy Applied to Archaeological Pottery: a non-invasive investigation about provenance and firing temperature. **Minerals**, [S.L.], v. 13, n. 9, p. 1211, 15 set. 2023. MDPI AG. <http://dx.doi.org/10.3390/min13091211>.

BUENO, Flávia. **Sobre altares, fogões e lixeiras: Recursos e simbologia nas queimas do centro ceremonial Huaca Ventarrón**, 2020. Tese (Mestrado) – Museu de Arqueologia e Etnologia, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2020.

BULIAN, Francesca *et al.* Bronze Age to Roman period salt production in the coastal areas of peninsular Italy: palaeoenvironments, production methods and archaeological evidence. **Quaternary Science Reviews**, [S.L.], v. 344, p. 108930, nov. 2024. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.quascirev.2024.108930>.

BURCHAM, W. E., **Nuclear physics an introduction**. 2. ed. London: Longman Group Limited, 1973.

CARVALHO, P. R., *et al.* (2019). Chemical characterization of ancient pottery from the southwest Amazonia using Instrumental Neutron Activation Analysis. **Brazilian Journal of Radiation Sciences**, 7(2-A), 1-14. doi: <https://doi.org/10.15392/bjrs.v7i2A.619>.

CASTAING, Jacques; MENU, Michel. Laboratory Portrait: analysis of art works and nuclear physics at the laboratory of centre de recherche et de restauration des musées de france. **Nuclear Physics News**, [S.L.], v. 16, n. 4, p. 4-10, dez. 2006. Informa UK Limited. <http://dx.doi.org/10.1080/10506890601061437>.

CENTENO, Silvia A. *et al.* Characterization of surface decorations in Prehispanic archaeological ceramics by Raman spectroscopy, FTIR, XRD and XRF. **Vibrational Spectroscopy**, [S.L.], v. 58, p. 119-124, jan. 2012. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.vibspec.2011.11.004>.

CESAREO, R. X-ray physics: Interaction with matter, production, detection. **Rivista del Nuovo Cimento**, v. 23, n.7, 2000.

CHAMLEY, Hervé. Clay Formation Through Weathering. **Clay Sedimentology**, [S.L.], p. 21-50, 1989. Springer Berlin Heidelberg. http://dx.doi.org/10.1007/978-3-642-85916-8_2.

COLIBRI INFO (Denée). **Diagnostic Habitat: Diagnostic des ondes électromagnétiques près d'angers, la solution pour se préserver contre la pollution.** Disponível em: <https://www.colibri-info.com/diagnostic-ondes-electromagnetiques-3.html>. Acesso em: 06 out. 2020.

CORNELL, R. M.; SCHWERTMANN U., **The iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses**, 2. ed. Weinheim: Wiley-Vch Verlag GmbH & Co. Kgaa, 2003.

CULLITY, B. D. **Elements of X-Ray Diffraction**, 2^a ed, New York, USA Adison-Wesley Publishing Company, Co., 555p, 1967.

CULLITY, B. D., STOCK, S. R., **Elements of X-Ray Diffraction**, 3^a ed, Prentice Hall, Inc., USA, 2001.

CULTRONE, Giuseppe *et al.* Carbonate and silicate phase reactions during ceramic firing. **European Journal Of Mineralogy**, [S.L.], v. 13, n. 3, p. 621-634, 29 maio 2001. Schweizerbart. <http://dx.doi.org/10.1127/0935-1221/2001/0013-0621>.

DAGHMEHCHI, Maria *et al.* Mineralogical and microstructural characterization of ceramics from the fifth and fourth millennium BC in the central plateau of Iran. **Open Ceramics**, [S.L.], v. 15, p. 100427, set. 2023. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.oceram.2023.100427>.

DAMJANOVIĆ, Ljiljana *et al.* Characterization of the early Byzantine pottery from Caričin Grad (South Serbia) in terms of composition and firing temperature. **Journal Of Archaeological Science**, [S.L.], v. 46, p. 156-172, jun. 2014. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jas.2014.02.031>.

DERRICK, Michele R.; STULIK, Dusan; LANDRY, James M. **Infrared Spectroscopy in Conservation Science**: scientific tools for conservation. Los Angeles: The Getty Conservation Institute, 1999. 236 p. http://hdl.handle.net/10020/gci_pubs/infrared_spectroscopy.

DICKSON, B. L.; SCOTT K. M. **Interpretation of aerial gamma-ray surveys – adding the geochemical factors**. **Journal of australian geology & geophysics**, Austrália: v. 17. n. 2. p. 187-200. 1997.

DIETRICH, D. et al. The Potential of EBSD and EDS for Ceramics Investigations—Case Studies on Sherds of Pre-Columbian Pottery. **Archaeometry**, [S.L.], v. 60, n. 3, p. 489-501, 16 jun. 2017. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1111/arcm.12317>.

DILLENBURG, Sergio Rebello et al. Significado estratigráfico de minerais glauconíticos da planície coteira do Rio Grande do Sul, região da Laguna de Tramandaí. **Revista Brasileira de Geociências**, [S.L.], v. 30, n. 4, p. 649-654, 1 dez. 2000. Sociedade Brasileira de Geologia. <http://dx.doi.org/10.25249/0375-7536.2000304649654>.

DONAIS, Mary Kate; GEORGE, David B. **X-Ray Fluorescence Spectrometry and Its Applications to Archaeology**: an illustrated guide. New York: Momentum Press, Llc, 2018. 178 p.

DOS SANTOS, Felipe Rodrigues. **Use of X-ray fluorescence and multivariate analysis to determine soil fertility attributes in a toposequence derived from basalt**. 2020. 172pp. Thesis (PhD in Physics) – State University of Londrina, Londrina, 2020.

DOVETON, John H. **The Spectral Gamma-Ray Log: Geological Log Interpretation**. Sepm Society For Sedimentary Geology, 1994. 29 v. <https://doi.org/10.2110/scn.94.29>

DRAKE, B. L.; MACDONALD, B. L.; LEE, W. Y. Qualitative Analysis Using pXRF: normalization. In: DRAKE, B. Lee; MACDONALD, Brandi L.. **Advances in Portable X-ray Fluorescence Spectrometry: Instrumentation, Application and Interpretation**. United Kingdom: The Royal Society Of Chemistry, 2023. p. 1-548.

EISBERG, R.; RESNICK, R. **Física Quântica: átomos, moléculas, sólidos, núcleos e partículas**. 17^a ed. Rio de Janeiro, RJ, Campos LTDA, 1979.

ENGEL, Jasper et al. Breaking with trends in pre-processing? **Trac Trends In Analytical Chemistry**, [S.L.], v. 50, p. 96-106, out. 2013. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.trac.2013.04.015>.

ESKILDSEN, C. E. A. **Prediction of milk quality parameters using vibrational spectroscopy and chemometrics – opportunities and challenges in milk phenotyping**. [s.l.] University of Copenhagen, 2016.

ESLAMI, Moein; WICKE, Dirk; RAJABI, Nowrooz. Geochemical analyses result of prehistoric pottery from the site of Tol-e Kamin (Fars, Iran) by pXRF. Star: **Science & Technology of Archaeological Research**, [S.L.], p. 1-11, 13 maio 2020. Informa UK Limited. <http://dx.doi.org/10.1080/20548923.2020.1759912>.

EVANS, Linda; MOURAD, Anna-Latifa. DStretch® and Egyptian tomb paintings: a case study from beni hassan. **Journal Of Archaeological Science: Reports**, [S.L.], v. 18, p. 78-84, abr. 2018. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jasrep.2018.01.011>.

FABBRI, B. *et al.* The presence of calcite in archeological ceramics. **Journal Of The European Ceramic Society**, [S.L.], v. 34, n. 7, p. 1899-1911, jul. 2014. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2014.01.007>.

FABRICIUS, Ida L. *et al.* The use of spectral natural gamma-ray analysis in reservoir evaluation of siliciclastic sediments: a case study from the middle jurassic of the harald field, danish central graben. **Geological Survey Of Denmark And Greenland Bulletin**, [S.L.], v. 1, p. 349-366, 28 out. 2003. Geological Survey of Denmark and Greenland. <http://dx.doi.org/10.34194/geusb.v1.4677>.

FAGUNDES, M., Suñer, M. M. A., Gontijo, B. M., Vasconcelos, A. M. C., Bueno, F. B. B., & Mafra, L. F. R. de O. As estruturas arqueológicas em Cerro Ventarrón – marcos sociogeográficos, lugares e paisagem durante o Formativo Inicial, Lambayeque, Peru. **Revista Espinhaço**, 8(2), 2019. <https://doi.org/10.5281/zenodo.3583290>.

FAGUNDES, M.; *et al.* **Marcos sociogeográficos e arqueologia de Ventarrón-Collud: fisiografia, lugares persistentes e paisagem para compreensão das ocupações humanas na costa norte peruana**. GeoUECE (online), v. 09, n. 17, p. 24-48, 2020.

FAGUNDES, Marcelo; ARCURI, Marcia. Paisagem cíclica, lugares de retorno: um estudo de resiliência cultural em Cerro Ventarrón, Lambayeque, Peru. **Revista de Arqueologia**, [S. I.], v. 36, n. 1, p. 225–244, 2023. DOI: 10.24885/sab.v36i1.1014. Disponível em: <https://revista.sabnet.org/ojs/index.php/sab/article/view/1014>. Acesso em: 5 out. 2023.

FERREIRA, Márcia Miguel Castro. **Quimiometria: conceitos, métodos e aplicações**. Campinas, Sp: Editora da Unicamp, 2015.

FERRERAS, V. Martínez *et al.* Tableware in the Hellenistic Tradition from the City of Kampyr Tepe in Ancient Bactria (Uzbekistan). **Archaeometry**, [S.L.], v. 58, n. 5, p. 736-764, 16 nov. 2015. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1111/arcm.12199>.

FLORES, Renato Soca. **Identificación de Tierras Degradadas por Salinidad del Suelo en los Cultivos de Caña de Azúcar en Pomalca usando Imágenes de Satélite**. 2015. 156 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Facultad de Ciencias Físicas, Universidad Nacional Mayor de San Marcos, Lima, Peru, 2015.

FUSARO, Agnese *et al.* Islamic Pottery from Ancient Termez (Uzbekistan): new archaeological and archaeometric data. **Archéosciences**, [S.L.], v. 43-2, p. 249-264, 2019. OpenEdition. <http://dx.doi.org/10.4000/archeosciences.7077>.

GAO, Yuan *et al.* Clay mineralogy of the first and second members of the Nenjiang Formation, Songliao Basin: implications for paleoenvironment in the late cretaceous. **Science China Earth Sciences**, [S.L.], v. 61, n. 3, p. 327-338, 23 out. 2017. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1007/s11430-017-9110-9>.

GARCÍA-LEÓN, Manuel. **Detecting Environmental Radioactivity**. Sevilla, Spain: Springer International Publishing, 2022. <http://dx.doi.org/10.1007/978-3-031-09970-0>.

GAUGLITZ, G.; VO-DINH, T. **Handbook of Spectroscopy**, Wenheim: Wiley-VCH, 2003.

GIL, Duvan Rodríguez. **Aplicação da espectrometria de raios gama na caracterização de cerâmicas arqueológicas**. 2020. 66 pag. Dissertação de Mestrado – Universidade Estadual do Centro Oeste, Guarapuava-PR.

GIRALDO-GÓMEZ, Victor M. *et al.* A Paleogene mixed carbonate-siliciclastic system in the western Tethys: spectral gamma-ray as a tool for the reconstruction of paleoclimate and transgressive-regressive cycles. **Marine And Petroleum Geology**, [S.L.], v. 162, p. 106752, abr. 2024. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.marpetgeo.2024.106752>.

GLIOZZO, Elisabetta. Ceramic technology. How to reconstruct the firing process. **Archaeological And Anthropological Sciences**, [S.L.], v. 12, n. 11, p. 12-260, 19 out. 2020. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1007/s12520-020-01133-y>.

GOMATHY, Y. *et al.* A preliminary study of ancient potteries collected from Kundureddiyur, Tamil Nadu, India. **Microchemical Journal**, [S.L.], v. 165, p. 106100, jun. 2021. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.microc.2021.106100>.

GONZÁLEZ, Esther Rodríguez; PASTOR, Sonia Carbonell; CASALS, Josep R. Lost colours: photogrammetry, image analysis using the dstretch plugin, and 3-d modelling of post-firing painted pottery from the southwest iberian peninsula. **Digital Applications In Archaeology And Cultural Heritage**, [S.L.], v. 13, p. 1-14, jun. 2019. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.daach.2019.e00093>.

GRANATO, Daniel *et al.* Use of principal component analysis (PCA) and hierarchical cluster analysis (HCA) for multivariate association between bioactive compounds and functional properties in foods: a critical perspective. **Trends In Food Science &**

Technology, [S.L.], v. 72, p. 83-90, fev. 2018. Elsevier BV.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.tifs.2017.12.006>.

GRIFFITHS, P.R.; Haseth, J.A. (1986) **Fourier Transform Infrared Spectrometry**, Wiley, New York.

GROOT, Beatrijs G. de *et al.* Technological dynamics of Early Iron Age ceramics from the Heuneburg (SW Germany): a synthesis of 50 years of research. **Archaeological And Anthropological Sciences**, [S.L.], v. 15, n. 8, p. 1-17, ago. 2023. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1007/s12520-023-01832-2>.

HAIR, JOSEPH F., *et al.* **Análise Multivariada de Dados**, pp. 25 – 33, 5^a ed. - Porto Alegre: Bookman, 2005.

HARMAN, J. **Web Site for the DStretch plugin to ImageJ. A tool for the digital enhancement of pictographs**. Disponível em: <<https://www.dstretch.com/>>. Acesso em 28 de out. de 2023.

HE, Xiang *et al.* Exploring pottery origin by composition and technique comparison: a case study at the daqu burial site, beijing, china. **Heritage Science**, [S.L.], v. 12, n. 1, p. 1-10, 18 abr. 2024. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1186/s40494-024-01245-x>.

HESSELBO, S.P.. Spectral Gamma-Ray Logs in Relation to Clay Mineralogy and Sequence Stratigraphy, Cenozoic of the Atlantic Margin, offshore New Jersey. **Proceedings Of The Ocean Drilling Program**, [S.L.], p. 1-12, out. 1996. Ocean Drilling Program. <http://dx.doi.org/10.2973/odp.proc.sr.150.032.1996>.

HOLDAWAY, M. J.. Thermal stability of Al-Fe epidote as a function of f_(o_2) and Fe content. **Contributions To Mineralogy And Petrology**, [S.L.], v. 37, n. 4, p. 307-340, 1972. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1007/bf00371011>.

HUNT, Alice M. W.. **The Oxford handbook of archaeological ceramic analysis**. United Kingdom: Oxford University, 2016.

HUNTER, J.D., 2007. **Matplotlib: a 2D graphics environment**. Comput. Sci. Eng. 9 (3), 90–95.

HUSSAIN, Wakeel *et al.* A Gamma-ray spectroscopy approach to evaluate clay mineral composition and depositional environment: a case study from the lower goru formation, southern indus basin, pakistan. **Journal Of Applied Geophysics**, [S.L.], v. 226, p. 105414, jul. 2024. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jappgeo.2024.105414>.

IAEA - International Atomic Energy Agency. **Measurements of radionuclides in foods and the environment.** Technical Reports Series, n 295. Vienna. p. 182, 1989.

IAEA - International Atomic Energy Agency. **Guidelines for radioelement mapping using gamma ray spectrometry data.** IAEA-TECDOC-1363. Vienna: ISSUE: 5, p. 179, julho 2003.

IAEA - International Atomic Energy Agency. **Certified Reference Material: IAEA-RGU-1.** Vienna, Austria, 1 jun. 2016a.
https://nucleus.iaea.org/sites/AnalyticalReferenceMaterials/Shared%20Documents/ReferenceMaterials/Radionuclides/IAEA-RGU-1/RS_IAEA-RGU-1.pdf.

IAEA - International Atomic Energy Agency. **Certified Reference Material: IAEA-RGTh-1.** Vienna, Austria, 1 jun. 2016b.
https://nucleus.iaea.org/sites/AnalyticalReferenceMaterials/Shared%20Documents/ReferenceMaterials/Radionuclides/IAEA-RGTh-1/RS_IAEA-RGTh-1.pdf.

IAEA - International Atomic Energy Agency. **Certified Reference Material: IAEA-RGK-1.** Vienna, Austria, 1 jun. 2016c.
https://nucleus.iaea.org/sites/AnalyticalReferenceMaterials/Shared%20Documents/ReferenceMaterials/Radionuclides/IAEA-RGK-1/RS_IAEA-RGK-1.pdf.

IKEOKA, R. A. **Analysis of four archaeological sites (MA and SP) by six atomic, molecular and nuclear analytical methods.** 2014. 187 p. Thesis (Ph.D on Physics) – State University of Londrina, Londrina, 2014.

IKEOKA, Renato Akio et al. Study of Ancient Pottery from the Brazilian Amazon Coast by EDXRF, PIXE, XRD, Mössbauer Spectroscopy and Computed Radiography. **Minerals**, [S.L.], v. 12, n. 10, p. 1302, 16 out. 2022. MDPI AG. <http://dx.doi.org/10.3390/min12101302>.

İşdik, İlker; TARHAN, İsmail. Investigations of the ancient ceramic sherds excavated from Börükçü site in Muğla, south-western Turkey, by ATR-FTIR spectroscopy and statistical multivariate analysis. **Archaeometry**, [S.L.], v. 63, n. 2, p. 296-311, 2 fev. 2021. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1111/arcm.12658>.

IVANOVICH, M.; HARMON, R.S. (ed.) **Uranium Series Disequilibrium: Applications to Environmental Problems.** Oxford: Clarendon Press, 1982.

JENKINS, Ron; GOULD, Robert William; GEDCKE, Dale. **Quantitative X-ray spectrometry: practical spectroscopy.** 2. ed. New York: Crc Press, 1995. 504 p.

JENKINS, R.; SNYDER, R. L. **Introduction to X-Ray Powder Diffractometry**. New York: John Wiley & sons, Inc. 1996. 403 p. (Chemical Analysis, v.138).

JENKINS, Ron. **X-ray fluorescence spectrometry**. New York: Wiley, 1999.

KAPLAN, I. **Física nuclear**. 2a Ed. ed. Rio de Janeiro: Guanabara Dois, 1978.

KAZAKOU, T. *et al.* Combined studies for the determination of the composition and the firing temperature of ancient and contemporary ceramic artefacts. **Thermochimica Acta**, [S.L.], v. 682, p. 178412, dez. 2019. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.tca.2019.178412>.

KITTEL C. 2005. **Introduction to Solid State Physics**. 8^a ed. EUA: John Wiley & Sons.

KLAJA, Jolanta; DUDEK, Lidia. Geological interpretation of spectral gamma ray (SGR) logging in selected boreholes. **Nafta-Gaz**, [S.L.], v. 72, n. 1, p. 3-14, jan. 2016. The Oil and Gas Institute - National Research Institute. <http://dx.doi.org/10.18668/ng2016.01.01>.

KLEIN, C.; HURLBUT, C. S. Jr. **Manual of Mineralogy: (after James D. Dana)**. 20 ed. New York: John Wiley & Sons, Inc. 1985. 596 p.

KLUG, H. P.; ALEXANDER, L. E. **X-Ray Diffraction Procedures: For Polycrystalline and Amorphous Materials**. 2 ed. New York: John Wiley & Sons, Inc. 1974. 966p

KNOLL, G. F. **Radiation Detection and Measurement**. 3 ed. Michigan. J. Wiley & Sons, INC. 2000.

KOUAMELAN, K. S. *et al.* Multifractal characterization of the Coniacian–Santonian OAE3 in lacustrine and marine deposits based on spectral gamma ray logs. **Scientific Reports**, [S.L.], v. 10, n. 1, p. 1-22, 1 set. 2020. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1038/s41598-020-71327-w>.

LARKIN, P., **Infrared and Raman Spectroscopy; Principles and Spectral Interpretation**. 1 ed. Edition, Elsevier, (2011).

LEO, William R. **Techniques for Nuclear and Particle Physics Experiments**: a how-to approach. 2. ed. New York: Springer Berlin Heidelberg, 1994. <Http://dx.doi.org/10.1007/978-3-642-57920-2>.

LIMA, Rodrigo da Silva; AFONSO, Júlio Carlos; PIMENTEL, Luiz Cláudio Ferreira. Raios-x: fascinação, medo e ciência. **Química Nova**, [S.L.], v. 32, n. 1, p. 263-270, 2009. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s0100-40422009000100044>.

LIRA, H. L.; NEVES, G. A. Feldspatos: conceitos, estrutura cristalina, propriedades físicas, origem e ocorrências, aplicações, reservas e produção. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, Campina Grande, Pb, v. 3, n. 8, p. 110-117, nov. 2013.

LIRITZIS, Ioannis *et al.* Characterization and provenance of ceramic artifacts and local clays from Late Mycenaean Kastrouli (Greece) by means of p-XRF screening and statistical analysis. **Journal Of Cultural Heritage**, [S.L.], v. 46, p. 61-81, nov. 2020. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.culher.2020.06.004>.

LONGONI, Margherita *et al.* Bucchero Ware from the Etruscan Town of Tarquinia (Italy): a study of the production site and technology through spectroscopic techniques and multivariate data analysis. **Ceramics**, [S.L.], v. 6, n. 1, p. 584-599, 23 fev. 2023. MDPI AG. <http://dx.doi.org/10.3390/ceramics6010035>.

LOPONTE, D. *et al.* Chemical characterization of archaeological pottery of the Lower Paraná River. **Cerâmica**, [S.L.], v. 65, n. 374, p. 319-326, jun. 2019. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/0366-69132019653742612>.

LYRA, Wellington da Silva; *et al.* Classificação periódica: um exemplo didático para ensinar análise de componentes principais. **Química Nova**, [S.L.], v. 33, n. 7, p. 1594-1597, 2010. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s0100-40422010000700030>.

MANIATIS, Y. *et al.* Effect of Reducing Atmosphere on Minerals and Iron Oxides Developed in Fired Clays: the role of ca. **Journal Of The American Ceramic Society**, [S.L.], v. 66, n. 11, p. 773-781, nov. 1983. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1111/j.1151-2916.1983.tb10561.x>.

MANOHARAN, C *et al.* FTIR and Mossbauer spectroscopy applied to study of archaeological artefacts from Maligaimedu, Tamil Nadu, India. **Indian Journal Of Pure & Applied Physics**, India, v. 45, n. -, p. 860-865, out. 2007.

MARJORIBANKS, R. **Geological Methods in Mineral Exploration and Mining**. Second Edition, Springer-Verlag, Berlin. 2010. <https://doi.org/10.1007/978-3-540-74375-0>.

MĂRUÑOIU, C. *et al.* FTIR analysis and 3D restoration of Transylvanian popular pottery from the XVI-XVIII centuries. **Journal Of Archaeological Science: Reports**, [S.L.], v. 19, p. 148-154, jun. 2018. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jasrep.2018.02.044>.

MATLAB, 2021. **versão 9.10 (R2021a)**, Natick, Massachusetts: The MathWorks Inc.

MEDEGHINI, Laura *et al.* Evaluation of a FTIR data pretreatment method for Principal Component Analysis applied to archaeological ceramics. **Microchemical Journal**, [S.L.], v. 125, p. 224-229, mar. 2016. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.microc.2015.11.033>.

MENU, Michel. Analysis of works of art down to the nanometric scale. **Microelectronic Engineering**, [S.L.], v. 83, n. 4-9, p. 597-603, abr. 2006. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.mee.2005.12.020>.

MICHAŁOWSKI, A. *et al.* Archaeometrical studies of prehistoric pottery using portable ED-XRF. **Measurement**, [S.L.], v. 159, p. 107758, jul. 2020. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.measurement.2020.107758>.

MINGOTI, S. A. **Análise de dados através de métodos de estatística multivariada: uma abordagem aplicada**. Belo Horizonte: Editora UFMG. 2005.

MOLERA, J. The colours of Ca-rich ceramic pastes: origin and characterization. **Applied Clay Science**, [S.L.], v. 13, n. 3, p. 187-202, set. 1998. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s0169-1317\(98\)00024-6](http://dx.doi.org/10.1016/s0169-1317(98)00024-6).

MORONI, B; CONTI, C. Technological features of Renaissance pottery from Deruta (Umbria, Italy): an experimental study. **Applied Clay Science**, [S.L.], v. 33, n. 3-4, p. 230-246, ago. 2006. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.clay.2006.05.002>.

MOTA, Duane Paola Cardoso. **O material da cultura: análises arqueométricas da cerâmica arqueológica da T. I. Koatinemo, Pará**. 2017. 205 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Programa de Pós-Graduação em Arqueologia, Museu de Arqueologia e Etnologia, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2017

NOGUEIRA, Guilherme A. Lisboa *et al.* Determination of metal content in industrial powder ink and paint thickness over steel plates using X-Ray Fluorescence. **Applied Radiation And Isotopes**, [S.L.], v. 150, p. 168-174, ago. 2019. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apradiso.2019.05.030>.

NTAH, Z. L. Epossi *et al.* Characterization of some archaeological ceramics and clay samples from Zamala - Far-northern part of Cameroon (West Central Africa). **Cerâmica**, [S.L.], v. 63, n. 367, p. 413-422, set. 2017. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/0366-69132017633672192>.

NUEVO, M.J.; SÁNCHEZ, A. Martín. Application of XRF spectrometry to the study of pigments in glazed ceramic pots. **Applied Radiation And Isotopes**, [S.L.], v. 69, n. 3, p. 574-579, mar. 2011. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apradiso.2010.11.025>.

NUNES, KELLY P. et al. **Difratometria de raios-x aplicada ao estudo preliminar da composição mineralógica de cerâmicas arqueológicas Marajoara.** In: REUNIAO ANUAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE BIOQUIMICA E BIOLOGIA MOLECULAR, 39., 18-21 de maio, 2010, Foz do Iguaçu, PR. Anais. 2010.

NÚÑEZ S., et al. Estudio Geoambiental de la Cuenca Chancay-Lambayeque INGEMMET, Série C. **Geodinámica e Ingeniería Geológica.** N° 33, 139p. Lima, Peru, 2006.

NUSSENZVEIGH, Hersh M. **Curso de Física Básica 4: ótica, relatividade e física quântica.** 1^a ed. São Paulo, Edgard Blucher, 1998.

ODIN, G.s.; FULLAGAR, P.D.. Chapter C4 Geological Significance of the Glaucony Facies. **Developments In Sedimentology**, [S.L.], p. 295-332, 1988. Elsevier. [http://dx.doi.org/10.1016/s0070-4571\(08\)70069-4](http://dx.doi.org/10.1016/s0070-4571(08)70069-4).

OLIVEIRA, Rilavia Almeida de; SILVA, Ana Paula Bispo da. William Herschel, os raios invisíveis e as primeiras ideias sobre radiação infravermelha. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, [S.L.], v. 36, n. 4, p. 1-11, dez. 2014. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s1806-11172014000400022>.

OLIVEIRA, L. S.S. et al. Archeometric study of pottery shards from Conjunto Vilas and São João, Amazon. **Radiation Physics And Chemistry**, [S.L.], v. 167, p. 108303, fev. 2020. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.radphyschem.2019.04.053.7>.

PALANIVEL, R. et al. The mineralogical and fabric analysis of ancient pottery artifacts. **Cerâmica**, [S.L.], v. 57, n. 341, p. 56-62, mar. 2011. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s0366-69132011000100008>.

PANALYTICAL, Malvern. **Difratômetros de raios X (XRD).** Disponível em: <https://www.malvernpanalytical.com/br/products/category/x-ray-diffractometers>. Acesso em: 22 out. 2023.

PAPAKOSTA, V.; LOPEZ-COSTAS, O.; ISAKSSON, S.. Multi-method (FTIR, XRD, PXRF) analysis of Ertebølle pottery ceramics from Scania, southern Sweden. **Archaeometry**, [S.L.], v. 62, n. 4, p. 677-693, 20 mar. 2020. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1111/arcm.12554>.

PAVIA, D. L. et al. **Introdução à espectroscopia** 4. 2010.

PEDREGOSA, et al., 2011. **Scikit-learn: Machine Learning in Python**, JMLR 12 2825–2830.

PUTNIS, A.; MCCONNELL, J. D. C. (1980) **Principles of mineral behavior.** Oxford, Blackwell. 257 p.

Python Software Foundation, 2023. **Python language reference.** Available at:, version 3.11.4. <http://www.python.org>.

RATHOSSI, C.; PONTIKES, Y.. Effect of firing temperature and atmosphere on ceramics made of NW Peloponnese clay sediments. Part I: reaction paths, crystalline phases, microstructure and colour. **Journal Of The European Ceramic Society**, [S.L.], v. 30, n. 9, p. 1841-1851, jul. 2010a. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2010.02.002>.

RATHOSSI, C.; PONTIKES, Y. Effect of firing temperature and atmosphere on ceramics made of NW Peloponnese clay sediments: part II. chemistry of pyrometamorphic minerals and comparison with ancient ceramics. **Journal Of The European Ceramic Society**, [S.L.], v. 30, n. 9, p. 1853-1866, jul. 2010b. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2010.02.003>.

RICE, Prudence M. **Pottery analysis: a sourcebook.** University of Chicago press, 1987.

RINNAN, Åsmund *et al.* Review of the most common pre-processing techniques for near-infrared spectra. **Trac Trends In Analytical Chemistry**, [S.L.], v. 28, n. 10, p. 1201-1222, nov. 2009. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.trac.2009.07.007>.

RODRIGUES, Suyanne Flavia Santos *et al.* Pre-historic production of ceramics in the Amazon: provenience, raw materials, and firing temperatures. **Applied Clay Science**, [S.L.], v. 107, p. 145-155, abr. 2015. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.clay.2015.01.016>.

RODRIGUEZ, D. G. *et al.* Gamma-ray spectrometry in the characterization of diverse-geometry archaeological ceramics. **Archaeometry**, [S.L.], v. 63, n. 2, p. 284-295, 15 jul. 2020. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1111/arcm.12594>.

RODRÍGUEZ, Duvan Gil; IKEOKA, Renato Akio; BASTOS, Rodrigo Oliveira. Characterization of fossils from the museum of natural sciences of Guarapuava by gamma-ray spectrometry. **Journal Of Radioanalytical And Nuclear Chemistry**, [S.L.], v. 333, n. 4, p. 1745-1757, 26 fev. 2024. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1007/s10967-024-09398-6>.

ROUX, Valentine. **Ceramics and Society:** a technological approach to archaeological assemblages. France: Springer Nature Switzerland, 2019.

SALLUM, Marianne et al. Estudo de Pigmento, Pasta e Vestígios Químicos de fragmentos cerâmicos associados aos povos Tupi do sítio Gramado de Brotas (São Paulo - Brasil). **Cadernos do Lepaarq (Ufpel)**, [S.L.], v. 15, n. 30, p. 191, 30 nov. 2018. Universidade Federal de Pelotas. <http://dx.doi.org/10.15210/lepaarq.v15i30.12993>.

SANTOS, Maria Margarida de Sousa dos. **Cerâmica Arqueológica, estudo comparativo da eficácia inicial de dois consolidantes – polímero acrílico e silicato de etilo**. 2011. 67 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Conservação e Restauro, Faculdade de Ciências e Tecnologia e Universidade Nova de Lisboa, Lisboa, 2011.

SANTOS, J. O.; MUNITA, C. S. **Estudo da tecnologia de queima de cerâmica arqueológicas por difratometria de raios X**. In: CONGRESSO NORTE NORDESTE DE PESQUISA E INOVAÇÃO, 8., 2013, Salvador. Anais [...]. Salvador: IF Baiano: IFBA, 2013. p. 1-9. Disponível em: <https://www.ipen.br/biblioteca/2013/eventos/19633.pdf>.

SANTOS, Cochiran Pereira dos. **Estudo de variáveis de processo e da cinética de sinterização de materiais utilizados na produção de revestimentos cerâmicos**. 2016. 100 f. Tese (Doutorado) - Curso de Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão – Se, 2016.

SANTOS, Felipe Rodrigues dos et al. EDXRF spectral data combined with PLSR to determine some soil fertility indicators. **Microchemical Journal**, [S.L.], v. 152, p. 104275, jan. 2020. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.microc.2019.104275>.

SAVITZKY, A.; GOLAY, M. J. E. **Smoothing and Differentiation of Data by Simplified Least Squares Procedures**. Analytical Chemistry. 36(8), 1627-1639. 1964.

SCHLUMBERGER. **Log Interpretation Charts**. Schlumberger Drive. Texas: 2009.

SCHNYDER, Johann et al. Conjunctive use of spectral gamma-ray logs and clay mineralogy in defining late Jurassic–early Cretaceous palaeoclimate change (Dorset, U.K.). **Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology**, [S.L.], v. 229, n. 4, p. 303-320, jan. 2006. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.palaeo.2005.06.027>.

SHEPARD, Anna O. **Ceramics for the archaeologist**. Washington, D. C: Braun-Brumfield, Inc., 1985. 447p.

SHIMADA, I. **Pampa Grande and the Mochica Culture**. Austin: University of Texas Press, 1994, 393p.

SHIMADA, I. *et al.* Early Pottery Making in Northern Coastal Peru. Part I: mössbauer study of clays. **Hyperfine Interactions**, [S.L.], v. 150, n. 1-4, p. 73-89, 2003a. Springer Science and Business Media LLC.
<http://dx.doi.org/10.1023/b:hype.0000007355.08293.69>.

SHIMADA, I. *et al.* Early Pottery Making in Northern Coastal Peru. Part II: field firing experiments. **Hyperfine Interactions**, [S.L.], v. 150, n. 1-4, p. 91-105, 2003b. Springer Science and Business Media LLC.
<http://dx.doi.org/10.1023/b:hype.0000007356.66809.26>.

SHIMADA, I. *et al.* Early Pottery Making in Northern Coastal Peru. Part III: mössbauer study of sicán pottery. **Hyperfine Interactions**, [S.L.], v. 150, n. 1-4, p. 107-123, 2003c. Springer Science and Business Media LLC.
<http://dx.doi.org/10.1023/b:hype.0000007381.73578.b3>.

SHIMADA, I. *et al.* Early Pottery Making in Northern Coastal Peru. Part IV: mössbauer study of ceramics from huaca sialupe. **Hyperfine Interactions**, [S.L.], v. 150, n. 1-4, p. 125-139, 2003d. Springer Science and Business Media LLC.
<http://dx.doi.org/10.1023/b:hype.0000007354.42840.ef>.

SHIMADZU. **Energy Dispersive X-ray Fluorescence Spectrometer – EDX-720/800HS.** Disponível em <<http://www.ssi.shimadzu.com/products/literature/XRAY/C142-E030E.pdf>>. Acesso em: 09 de ago. de 2023.

SHOVAL, S. Mineralogical changes upon heating calcitic and dolomitic marl rocks. **Thermochimica Acta**, [S.L.], v. 135, p. 243-252, out. 1988. Elsevier BV.
[http://dx.doi.org/10.1016/0040-6031\(88\)87393-3](http://dx.doi.org/10.1016/0040-6031(88)87393-3).

SHOVAL, S. *et al.* Thermal behaviour of limestone and monocrystalline calcite tempers during firing and their use in ancient vessels. **Journal Of Thermal Analysis**, [S.L.], v. 40, n. 1, p. 263-273, jul. 1993. Springer Science and Business Media LLC.
<http://dx.doi.org/10.1007/bf02546577>.

SHOVAL, S. The firing temperature of a persian-period pottery kiln at Tel Michal, Israel, estimated from the composition of its pottery. **Journal Of Thermal Analysis**, [S.L.], v. 42, n. 1, p. 175-185, jul. 1994. Springer Science and Business Media LLC.
<http://dx.doi.org/10.1007/bf02546999>.

SHOVAL, S. Using FT-IR spectroscopy for study of calcareous ancient ceramics. **Optical Materials**, [S.L.], v. 24, n. 1-2, p. 117-122, out. 2003. Elsevier BV.
[http://dx.doi.org/10.1016/s0925-3467\(03\)00114-9](http://dx.doi.org/10.1016/s0925-3467(03)00114-9).

SHOVAL, Shlomo *et al.* Analysis of thermal phases in calcareous Iron Age pottery using FT-IR and Raman spectroscopy. **Journal Of Thermal Analysis And Calorimetry**, [S.L.], v. 104, n. 2, p. 515-525, 3 abr. 2011a. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1007/s10973-011-1518-5>.

SHOVAL, Shlomo *et al.* Identification of the thermal phases in firing of kaolinite to mullite by using micro-Raman spectroscopy and curve-fitting. **Optical Materials**, [S.L.], v. 34, n. 2, p. 404-409, dez. 2011b. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.optmat.2011.08.031>.

SHOVAL, Shlomo; PAZ, Yitzhak. A study of the mass-gain of ancient pottery in relation to archeological ages using thermal analysis. **Applied Clay Science**, [S.L.], v. 82, p. 113-120, set. 2013. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.clay.2013.06.027>.

SILVA, Maria A. M. da *et al.* Evaporitos como recursos minerais. **Revista Brasileira de Geofísica**, [S.L.], v. 18, n. 3, p. 338-350, 2000. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s0102-261x2000000300011>.

SILVA, Wisley Duela da; APPOLONI, Carlos Roberto. **Pigmentos: propriedades físicas, químicas e o período histórico de utilização**. Londrina: LFNATEC – Publicação Técnica do Laboratório de Física Nuclear Aplicada, v. 13, n. 1, 2009, 13 p.

SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J. NIEMAN, T. A. **Princípios de Análise Instrumental**. 6 ed. Santana: Bookman, 2002. 863 p.

SMITH, B.C. (2011). **Fundamentals of Fourier Transform Infrared Spectroscopy** (2nd ed.). CRC Press. <https://doi.org/10.1201/b10777>.

STEVENSON, Christopher M.; GURNICK, Mary. Structural collapse in kaolinite, montmorillonite and illite clay and its role in the ceramic rehydroxylation dating of low-fired earthenware. **Journal Of Archaeological Science**, [S.L.], v. 69, p. 54-63, maio 2016. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jas.2016.03.004>.

SZABO, Diana Elena Tomus *et al.* Archaeometric analysis on Precucuteni-type pottery from Transylvania (Romania). Case study: alba iulia-lumea nouă. **Journal Of Science And Arts**, [S.L.], v. 21, n. 1, p. 285-306, 30 mar. 2021. Valahia University of Targoviste - Journal of Science and Arts. <http://dx.doi.org/10.46939/j.sci.arts-21.1-b06>.

TANTHANUCH, Waraporn *et al.* Artefacts from Ban Chiang, Thailand: pre-metal age cord-marked pottery. **Zeitschrift Für Kristallographie - Crystalline Materials**, [S.L.], v. 238, n. 7-8, p. 233-241, 1 jul. 2023. Walter de Gruyter GmbH. <http://dx.doi.org/10.1515/zkri-2023-0015>.

TARHAN, İsmail et al. Application of ATR-FTIR spectroscopy in tandem with chemometrics for assessing the firing conditions of Hellenistic and Roman ceramic shards excavated from the ancient city of Stratonikeia in South-Western Turkey. **Microchemical Journal**, [S.L.], v. 162, p. 105852, mar. 2021. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.microc.2020.105852>.

TARHAN, İsmail et al. The study of Middle Bronze Age pottery from Yassıtepe Höyük site in İzmir, Turkey, by FTIR and XRD with chemometrics. **Journal Of Archaeological Science: Reports**, [S.L.], v. 42, p. 103401, abr. 2022. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jasrep.2022.103401>.

TAUHATA, L., **Radioproteção e Dosimetria: Fundamentos**, 3ºv., Rio de Janeiro, IRD/CNEN, 2001.

TAUHATA, L. et al, **Radioproteção e Dosimetria: Fundamentos**, Instituto de Radioproteção e Dosimetria, CNEN, Rio de Janeiro, 2013.

TITE, M. S. Ceramic production, provenance, and use – a review. **Archaeometry**, [S.L.], v. 50, n. 2, p. 216-231, 19 mar. 2008. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1111/j.1475-4754.2008.00391.x>.

TRAORÉ, Karfa et al. Low temperature sintering of a pottery clay from Burkina Faso. **Applied Clay Science**, [S.L.], v. 17, n. 5-6, p. 279-292, nov. 2000. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s0169-1317\(00\)00020-x](http://dx.doi.org/10.1016/s0169-1317(00)00020-x).

TSANTINI, E. et al. Pottery Production in the Buddhist Communities in Central Asia: the kushan-sassanian pottery workshop of kara tepe (termez, uzbekistan). **Archaeometry**, [S.L.], v. 58, n. 1, p. 35-56, 19 maio 2015. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1111/arcm.12161>.

VAN GRIEKEN, R. E. MARKOWICZ, A. A. **Handbook of X-ray Spectrometry** Second Edition Revised and Expanded. Nova York-Basel: Marcel Dekker Inc., 2002.

VEERASAMY, Nimelan et al. Geochemical behavior of uranium and thorium in sand and sandy soil samples from a natural high background radiation area of the Odisha coast, India. **Environmental Science And Pollution Research**, [S.L.], v. 27, n. 25, p. 31339-31349, 1 jun. 2020. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1007/s11356-020-09370-3>.

VELRAJ, G. et al. Spectroscopic and porosimetry studies to estimate the firing temperature of some archaeological pottery shreds from India. **Applied Clay Science**, [S.L.], v. 43, n. 3-4, p. 303-307, mar. 2009a. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.clay.2008.09.005>.

VELRAJ, G. et al. Estimation of firing temperature of some archaeological pottery shreds excavated recently in Tamilnadu, India. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, [S.L.], v. 72, n. 4, p. 730-733, maio 2009b. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.saa.2008.11.015>.

VLACH, Silvio Roberto Farias. A classe dos tectossilicatos: guia geral da teoria e exercício. **Geologia Usp. Série Didática**, [S.L.], v. 1, p. 1, 1 nov. 2002. Universidade de São Paulo, Agencia USP de Gestao da Informacao Academica (AGUIA). <http://dx.doi.org/10.11606/issn.2316-9109.v1i0p1-49>.

WARREN, John K.. **Evaporites: Sediments, Resources and Hydrocarbons**. Germany: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2006.

WARREN, John K.. **Evaporites: A Geological Compendium**. 2. ed. Germany: Springer-Verlag Berlin Heidelberg. 2016. 1822p.

WASKOM, Michael. Seaborn: statistical data visualization. **Journal Of Open Source Software**, [S.L.], v. 6, n. 60, p. 3021, 6 abr. 2021. The Open Journal. <http://dx.doi.org/10.21105/joss.03021>.

WRIGHT, Véronique; MENESES, Ignacio Alva; LAVAL, Éric. The origins of mural painting in Ancient Peru: archaeometric preliminary study of the ventarrón mural paintings, valle de lambayeque. **Heritage Science**, [S.L.], v. 3, n. 1, p. 1-10, 12 out. 2015. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1186/s40494-015-0059-9>.

YOSHIMURA, E. M. Física das Radiações: interação da radiação com a matéria. **Revista Brasileira de Física Médica**, v. 3, n. 1, p. 57-67, 2009.

ZIMMERMANN, Boris; KOHLER, Achim. Optimizing Savitzky–Golay Parameters for Improving Spectral Resolution and Quantification in Infrared Spectroscopy. **Applied Spectroscopy**, [S.L.], v. 67, n. 8, p. 892-902, ago. 2013. SAGE Publications. <http://dx.doi.org/10.1366/12-06723>.

ANEXO A – DADOS ESTRATIGRÁFICOS

Tabela 14 – Dados estratigráficos para os fragmentos cerâmicos da Huaca Collud.

Sítio	Nº do pacote	Quantidade de fragmentos	Massa da amostra/conjunto (g)	Setor	Área	Nível	Data	Temporada
HUACA COLLUD	209	01	53	Central	XVI/M	Superficial	09/10/10	2010
	215	02	76	Central	XVI/N	-	23/11/10	2010
	216	01	300	Central	XVI N	-	18/11/10	2010
	219	02	19	Central	XVI N	-	18/11/10	2010
	222	07	150	Central	XVI N	-	18/11/10	2010
	223	01	29	Central	XVI/N	-	18/11/10	2010
	226	01	195	Central	XVI N	-	18/11/10	2010
	228	02	99	Central	XVI N	-	20/11/10	2010
	229	02	26	Central	XVI – N	-	17/11/10	2010
	238	03	222	Central	XVI – N	-	17/11/10	2010
	240	02	54	Central	XVI – N	-	17/11/10	2010
	242	01	80	Central	XVI – N	-	17/11/10	2010
	248	03	78	Noroeste	XVI – N	-	04/03/11	2010
	252	14	404	Central	XVI – N	-	17/01/10	2010
	256	02	77	Central	XVI – N	-	24/11/10	2010
	262	03	39	Central	XVI N	-	21/10/10	2010
	263	02	22	Central	XVI – N	-	24/11/10	2010
	332	01	84	Central	XVI – N	-	17/11/20	2010
TOTAL		50						

Tabela 15 – Dados estratigráficos para os fragmentos cerâmicos da Huaca Zarpán.

Sítio	Nº do pacote	Quantidade de fragmentos	Massa da amostra/conjunto (g)	Setor	Área	Nível	Data	Temporada
HUACA ZARPÁN	14	01	96	Nordeste	XXI - K	1	06/10/10	2010
	28	09	425	Nordeste	XXI - K	1	01/09/10	2010
	34	04	179	Nordeste	XXI - K	2	27/09/10	2010
	57	01	14	Nordeste	XXI - K	1	22/09/10	2010
	60	02	161	Nordeste	XXI - K	1	16/09/10	2010
	65	07	243	Nordeste	XXI - K	1	02/01/10	2010
	72	01	121	Nordeste	XXI - K	-	03/08/10	2010
	77	07	134	Nordeste	XXI - K	1	07/09/10	2010
	82	03	77	Nordeste	XXI - K	1	07/09/10	2010
	85	01	17	Nordeste	XXI - K	-	03/08/10	2010
	94	01	125	Nordeste	XXI - K	1	02/10/10	2010
	97	02	48	Noroeste	XXI - K	1	01/10/09	2010
	99	01	114	Nordeste	XXI - K	-	01/10/10	2010
	101	03	148	Nordeste	XXI - K	1	09/01/10	2010
	106	07	247	Nordeste	XXI - K	1	04/10/10	2010
TOTAL		50						

Tabela 16 – Dados estratigráficos para os fragmentos cerâmicos da Huaca Ventarrón.

Sítio	Nº do pacote	Quantidade de fragmentos	Massa da amostra/conjunto (g)	Setor	Área	Nível	Data	Temporada
HUACA VENTARRÓN	03	01	89	Sudoeste	- IIW	-	02/12/09	2009
	05	02	51	Sudoeste	IV	-	24/01/09	2008 – 2009
	06	01	20	Sudoeste	- IV	-	24/01/09	2008 – 2009
	08	01	10	Sudoeste	IV	-	26/01/09	2008 – 2009
	10	01	18	Sudoeste	- IV	-	26/01/09	2008 – 2009
	17	02	45	Leste	III Z	-	10/03/09	2008 – 2009
	20	02	33	Leste	III Z	1	10/03/09	2008 – 2009
	22	01	45	Leste	III Z	1	10/03/09	2008 – 2009
	26	01	70	Leste	III Z	-	11/03/09	2008 – 2009
	39	01	43	Leste	III Z	3	01/04/09	2008 – 2009
	40	01	60	Sudoeste	IV	1	04/04/09	2008 – 2009
	41	01	132	Sudoeste	IV	-	04/04/09	2009
	44	02	06	Oeste	IV X	Superficial	06/04/09	2008 – 2009
	46	04	65	Sudoeste	IV	1	07/04/09	2008 – 2009
	47	05	86	Sudoeste	IV	-	07/04/09	2008 – 2009
	52	01	20	Sudoeste	IV	1	09/04/09	2008 – 2009
	60	05	72	Oeste	III X	-	15/04/09	2008 – 2009
	63	07	426	Sudoeste	IV	-	16/04/09	2008 – 2009
	66	02	225	Sudoeste	IV	-	16/04/09	2008 – 2009
	67	02	52	Sudoeste	IV	-	16/04/09	2008 – 2009
	68	02	103	Sudoeste	IV	-	10/01/09	2008 – 2009
	71	05	480	Sudoeste	IV	-	17/04/09	2008 – 2009
	72	01	09	Leste	III Z	2	17/04/09	2008 – 2009
TOTAL		51						

Tabela 17 – Dados estratigráficos para os fragmentos cerâmicos da Arenal.

Sítio	Nº do pacote	Quantidade de fragmentos	Massa da amostra/conjunto (g)	Setor	Área	Nível	Data	Temporada
ARENAL	107	01	30	Nordeste	XLI K	-	16/11/10	2010 – 2011
	109	01	30	Nordeste	XLII K	-	16/11/10	2010 – 2011
	110	01	83	Nordeste	XLII K	-	28/09/10	2010 – 2011
	112	01	33	Nordeste	XLII K	-	01/10/10	2010 – 2011
	115	01	148	Nordeste	XLII K	-	09/10/10	2010 – 2011
	299	01	388,4	Sudeste	- II F	-	19/11/08	-
	319	16	1021,6	Sudeste	-	-	15/11/08	-
	321	01	686,6	Sudeste	-	-	02/11/08	-
	504	03	88	Sudeste	- XXX G	1	19/12/08	2008 – 2009
	509	04	47	Sudeste	- X III G	2	19/12/08	2008 – 2009
	514	01	110	Sudeste	- XXX G	2	31/12/08	2008
	515	01	115	Sudeste	- XXX G	1	17/12/08	2008 – 2009
	523	03	64	Sudeste	- XXX G	-	23/12/08	2008 – 2009
	524	01	29	Sudeste	- XXX G	2	19/12/08	2008 – 2009
	528	03	192	Sudeste	- XXX G	2	22/12/08	2008 – 2009
	533	01	34	Sudeste	- XXX G	2	31/12/08	2008 – 2009
	534	02	206	Sudeste	- XXX G	1	17/12/08	2008 – 2009
	539	03	328	Sudeste	- XXX G	2	19/12/08	2008 – 2009
	540	01	31	Sudeste	- XXX G	2	19/12/08	2008 – 2009
	542	02	38	Sudeste	- XXX G	1	15/12/08	2008 – 2009
	548	03	100	Sudeste	- XXX G	2	19/12/08	2008 – 2009
TOTAL		51						

ANEXO B – TABELA DE AMOSTRAS MEDIDAS EM CADA TÉCNICA

Tabela 18 – Amostras medidas na técnica de EDXRF.

Huaca Zarpán		Huaca Collud		Arenal		Huaca Ventarrón	
Nº do lote	Nº de amostras	Nº do lote	Nº de amostras	Nº do lote	Nº de amostras	Nº do lote	Nº de amostras
14	1	209	1	107	1	03	1
28	8	215	2	109	1	05	1
34	4	216	1	110	1	06	1
57	1	219	1	112	1	08	1
60	2	222	6	115	1	10	1
65	6	223	1	299	1	17	2
72	1	226	1	319	16	20	2
77	7	228	2	504	3	22	1
82	3	229	2	509	4	26	1
85	1	238	3	514	1	39	1
94	1	240	2	515	1	40	1
97	2	242	1	321	1	41	1
99	1	248	3	523	3	44	2
101	3	252	14	524	1	46	4
106	6	256	2	528	3	47	5
		262	3	533	1	52	1
		263	2	534	2	60	3
		332	1	539	3	63	6
				540	1	66	2
				542	2	67	2
				548	3	68	2
						71	5
						72	1
TOTAL	47		48		51		47

Tabela 19 – Número de amostras escolhidas para a análise de XRD e fotomicrografia em cada sítio.

Huaca Zarpán		Huaca Collud		Arenal		Huaca Ventarrón	
Nº do lote	Nº de amostras	Nº do lote	Nº de amostras	Nº do lote	Nº de amostras	Nº do lote	Nº de amostras
28	2	209	1	110	1	17	1
65	1	215	1	299	1	39	1
82	1	216	1	319	10	40	1
106	2	222	1	321	1	63	3
		238	1	514	1	66	1
		242	1	515	1	68	1
		248	1	528	1	71	3
		252	1	534	1		
		262	1	539	1		
TOTAL		6	9	18		11	

Tabela 20 – Número de amostras escolhidas para a análise de FTIR de cada sítio.

Huaca Zarpán		Huaca Collud		Arenal		Huaca Ventarrón	
Nº do lote	Nº de amostras	Nº do lote	Nº de amostras	Nº do lote	Nº de amostras	Nº do lote	Nº de amostras
28	5	209	1	110	1	10	1
65	4	215	2	115	1	17	1
77	4	216	1	299	1	39	1
82	3	222	4	319	10	40	1
106	3	226	1	321	1	41	1
		229	1	504	2	46	1
		238	1	514	1	47	2
		242	1	515	1	63	5
		248	2	523	1	66	2
		252	4	524	1	68	1
		256	2	528	1	71	5
		262	1	534	2		
		332	1	539	2		
				548	1		
TOTAL		19	22	26		21	

Tabela 21 – Número de amostras escolhidas para a análise de GRS de cada sítio.

Huaca Zarpán		Huaca Collud		Arenal		Huaca Ventarrón	
Amostra	Massa (g)	Amostra	Massa (g)	Amostra	Massa (g)	Amostra	Massa (g)
28A	0,321	215B	0,341	319E	0,721	40	0,336
28G	0,421	216	0,326	321	0,502	63C	0,346
82A	0,313	242	0,419	514	0,563	63B	0,557
82B	0,385	248A	0,342	515	0,501	66A	0,397
106C	0,441	252E	0,429	528A	0,361	68B	0,254
106F	0,459	262A	0,374	539A	0,520	71D	0,524
TOTAL	6		6		6		6

APÊNDICE A – FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X POR DISPERSÃO EM ENERGIA – PASTA CERÂMICA

APÊNDICE A.1 – GRÁFICOS DE ELEMENTOS VS ELEMENTO

Figura 102 – Gráficos do Ca por P, Al, Fe e K.

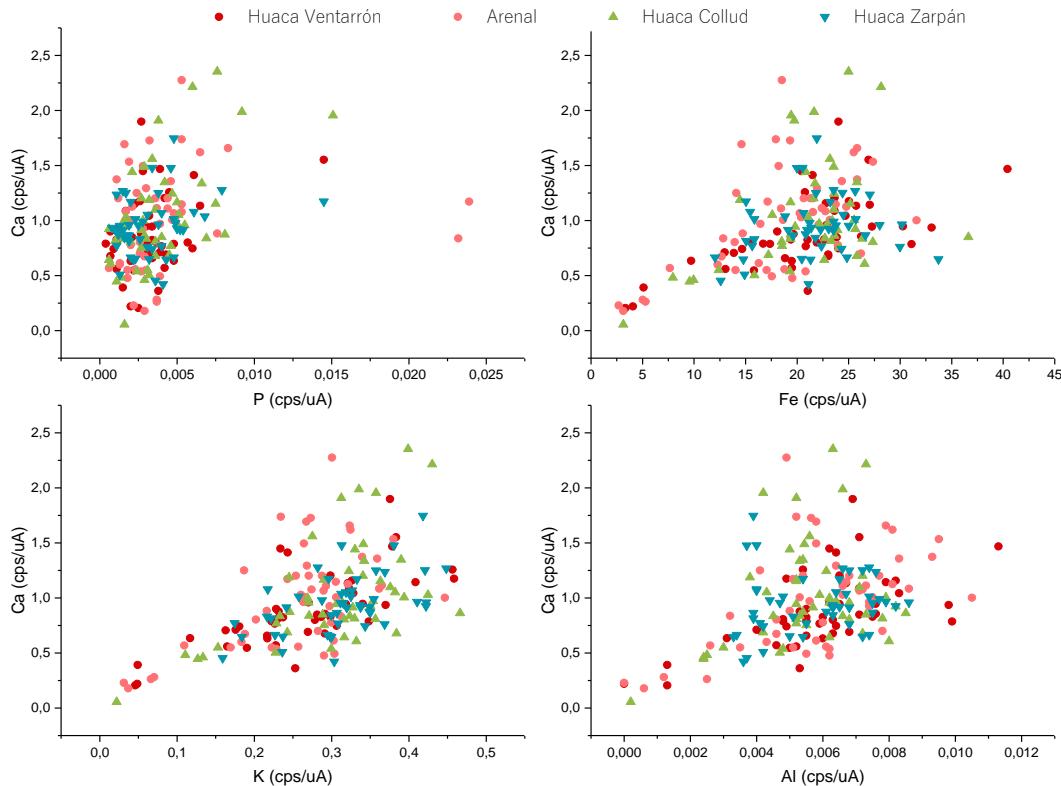


Figura 103 – Gráficos do Fe por K, Mn, Zn e Zr.

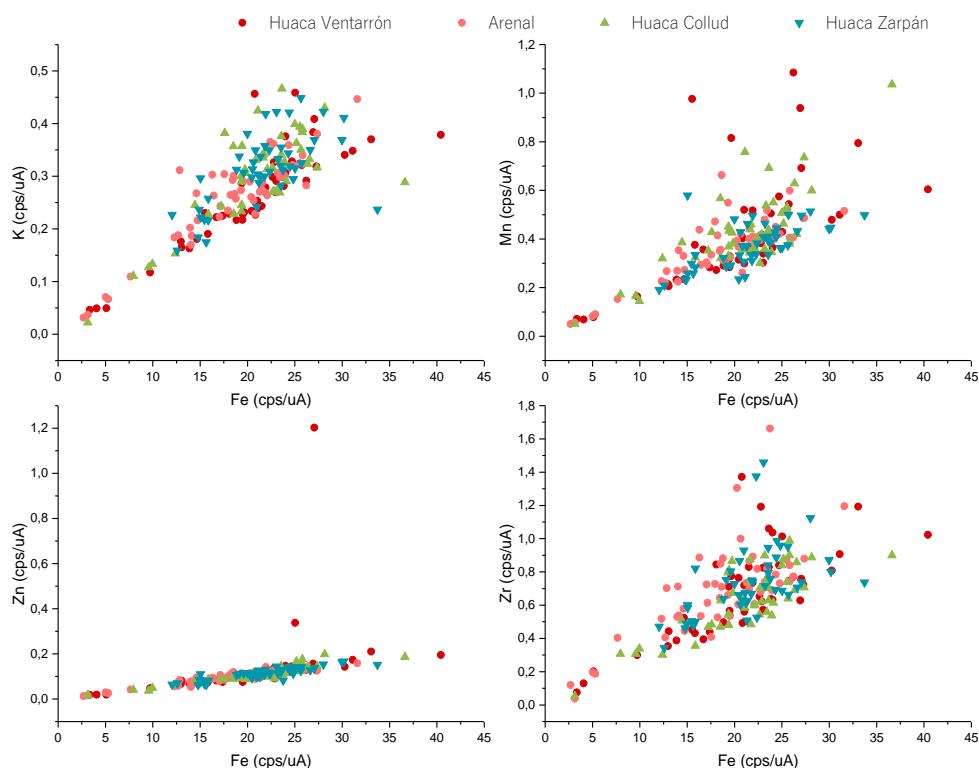


Figura 104 – Gráficos do Ca por Zr e Sr e do Sr por Fe e Si.

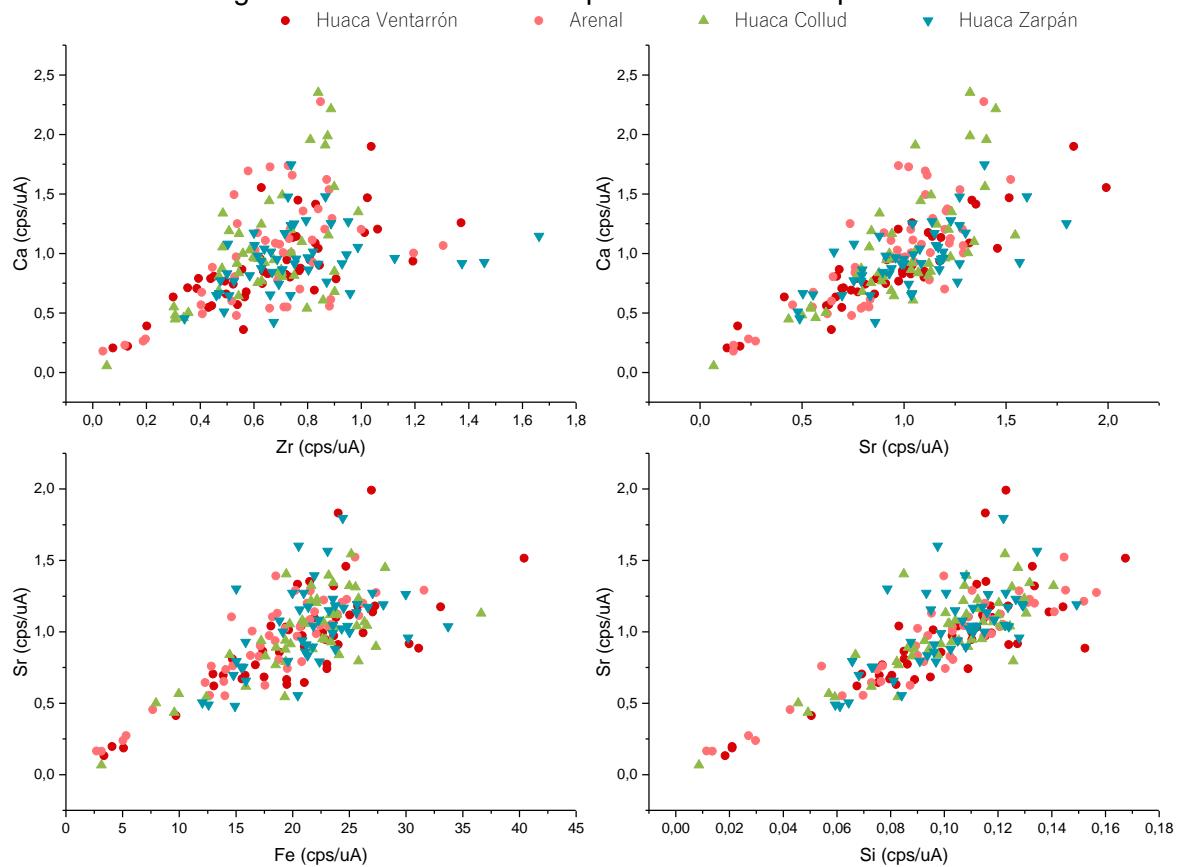


Figura 105 – Gráficos do Ca por Cl, Rb, Ti e Zn.

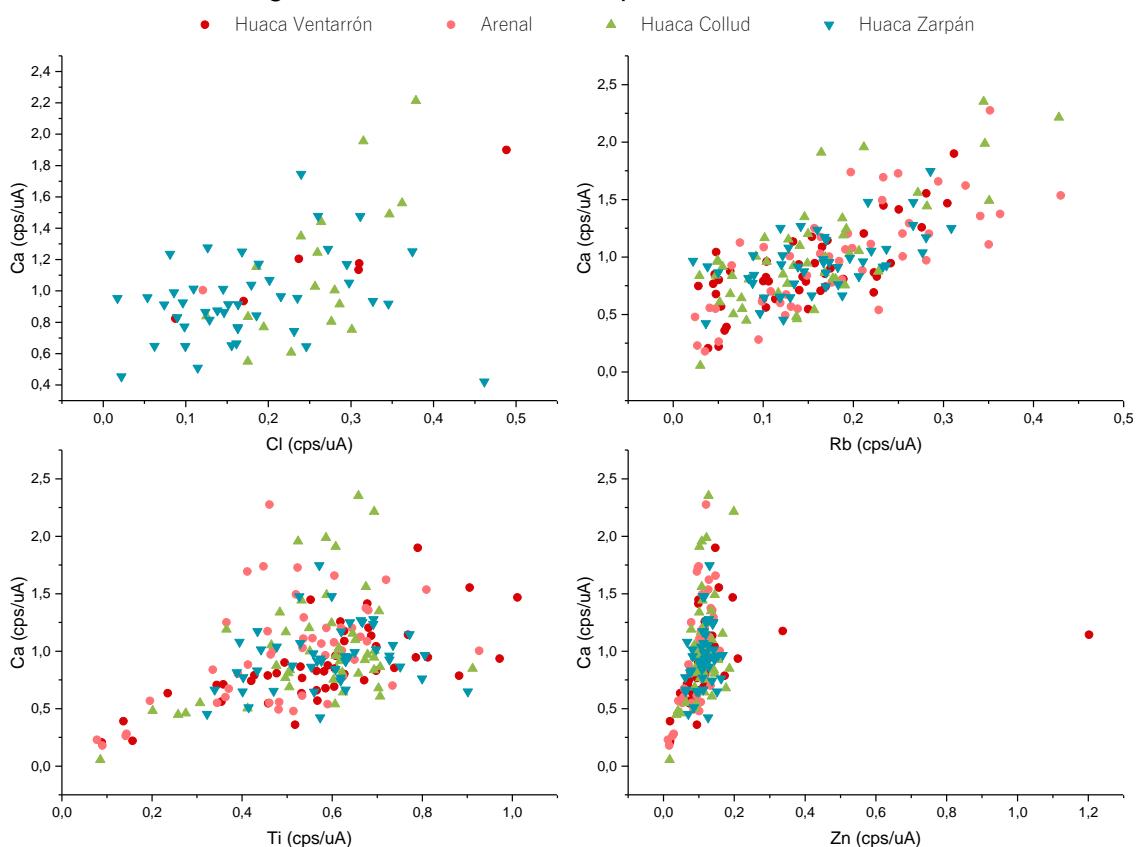


Figura 106 – Gráficos de Fe por Cl e Rb, K por P e Rb por Si.

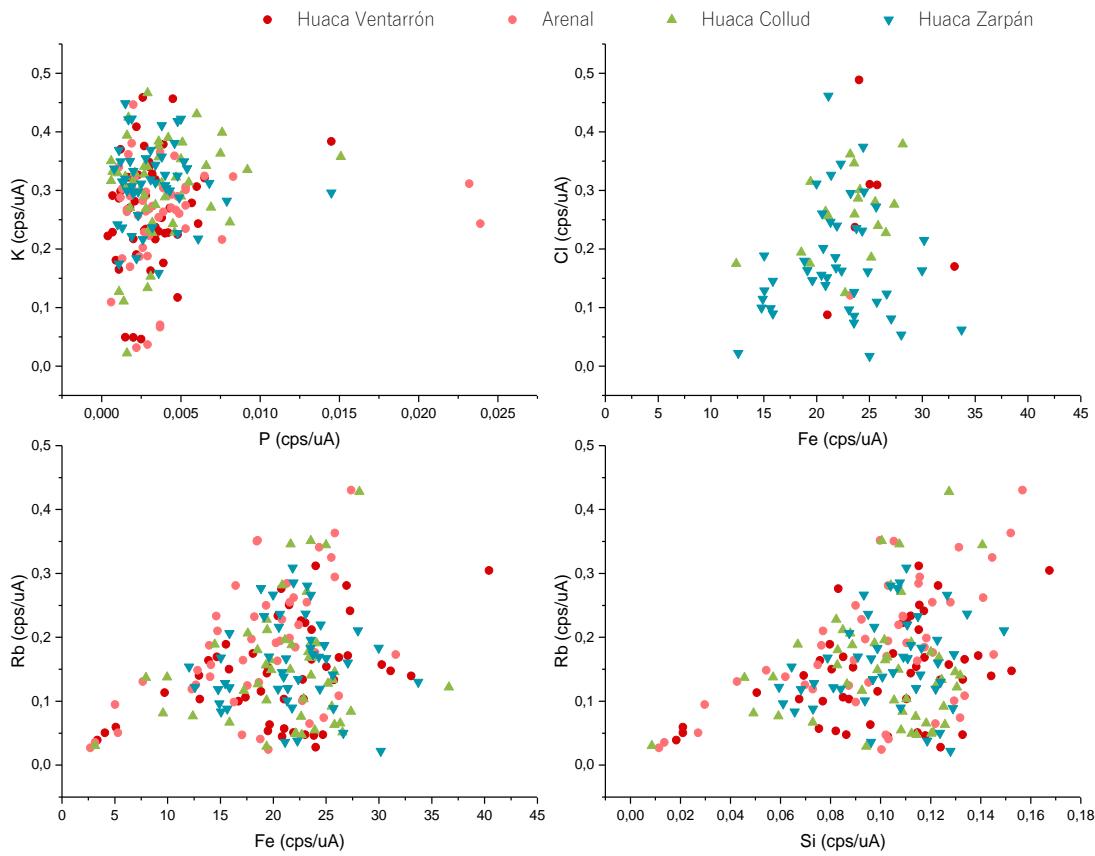
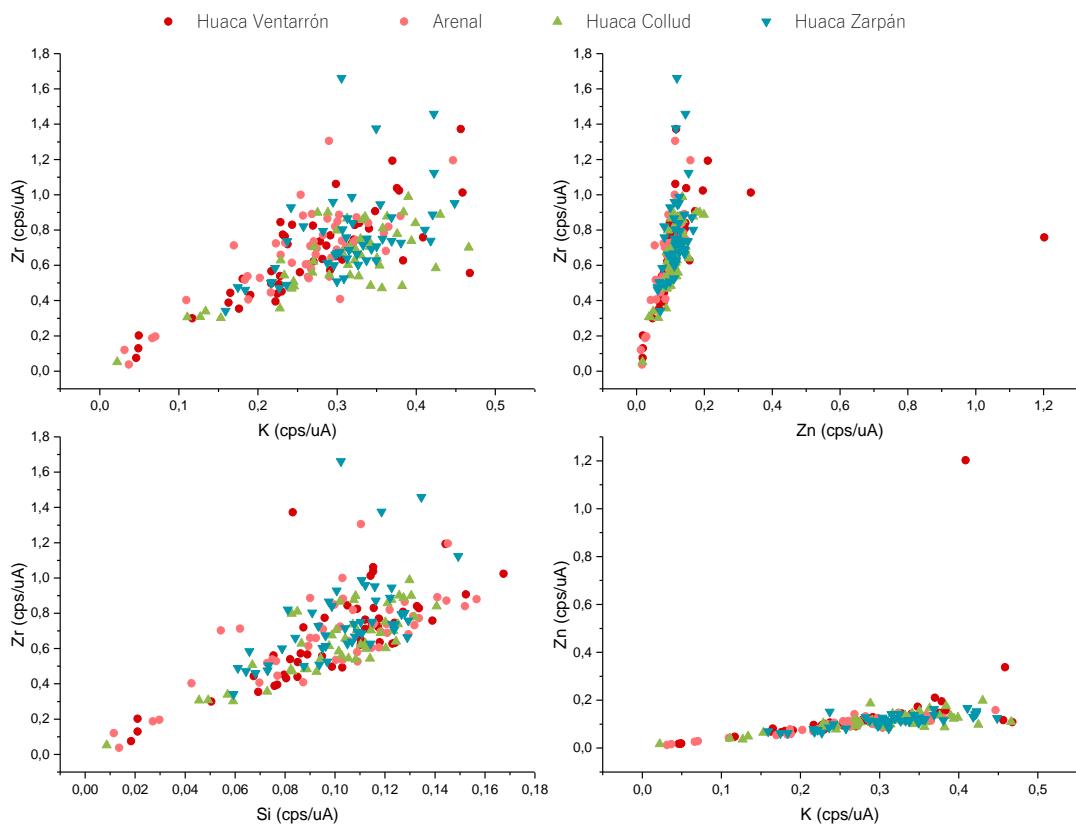


Figura 107 – Gráficos de Zr por K, Zn e Si e Zn por K.



APÊNDICE A.2 – ANÁLISE DE PCA COM INTENSIDADE DOS ELEMENTOS

Figura 108 – Scores e Loadings com todos os elementos encontrados: Al, Si, P, S, K, Ca, Ti, V, Mn, Fe, Cu, Zn, Rb, Sr, Y e Zr. As três componentes principais explicam 71,17% da variância observada.

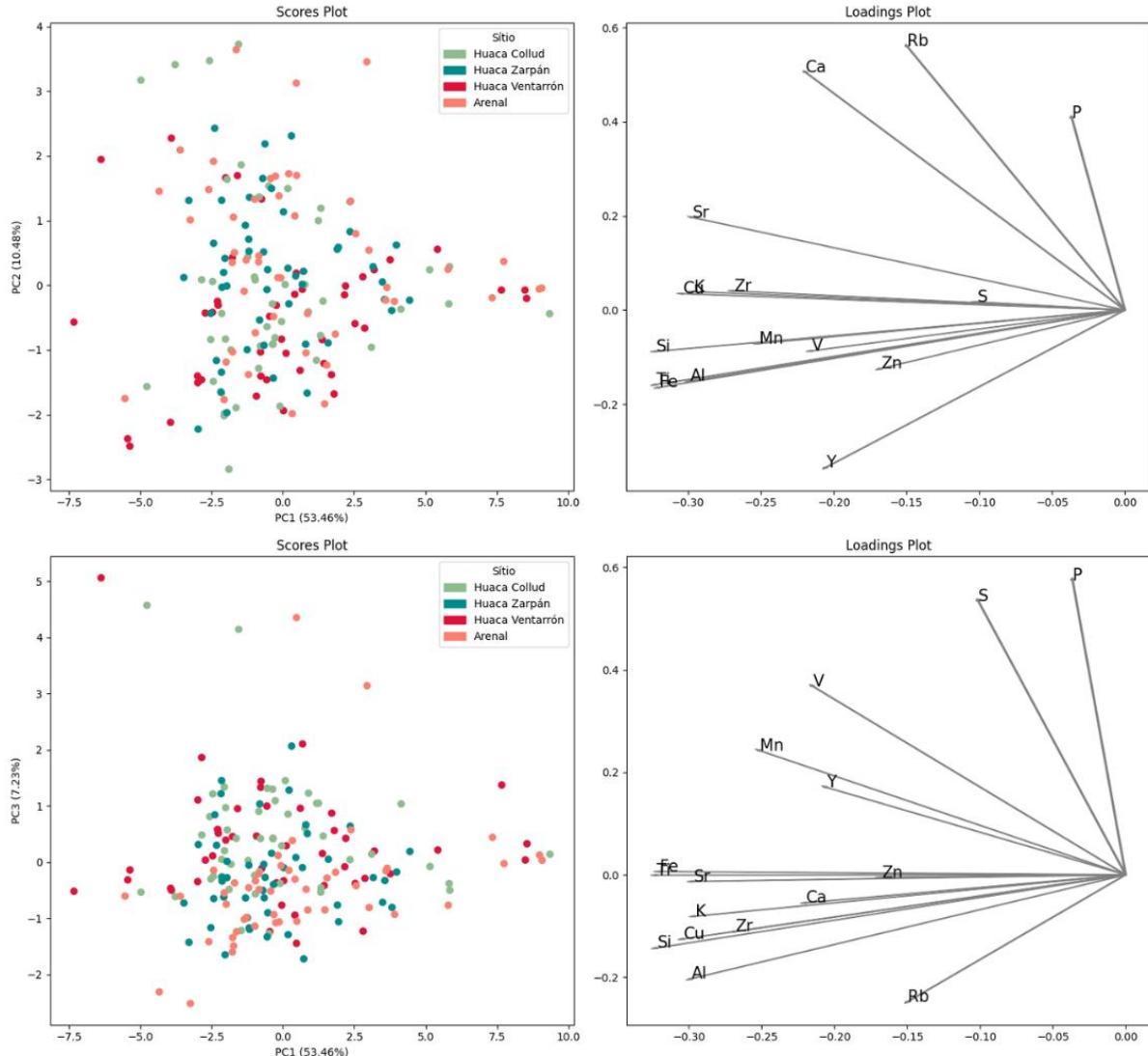


Figura 109 – Scores e Loadings com os elementos: Al, Si, P, S, K, Ca, Ti, V, Mn, Cu, Zn, Rb, Sr, Y e Zr. As três componentes principais explicam 69,86% da variância observada.

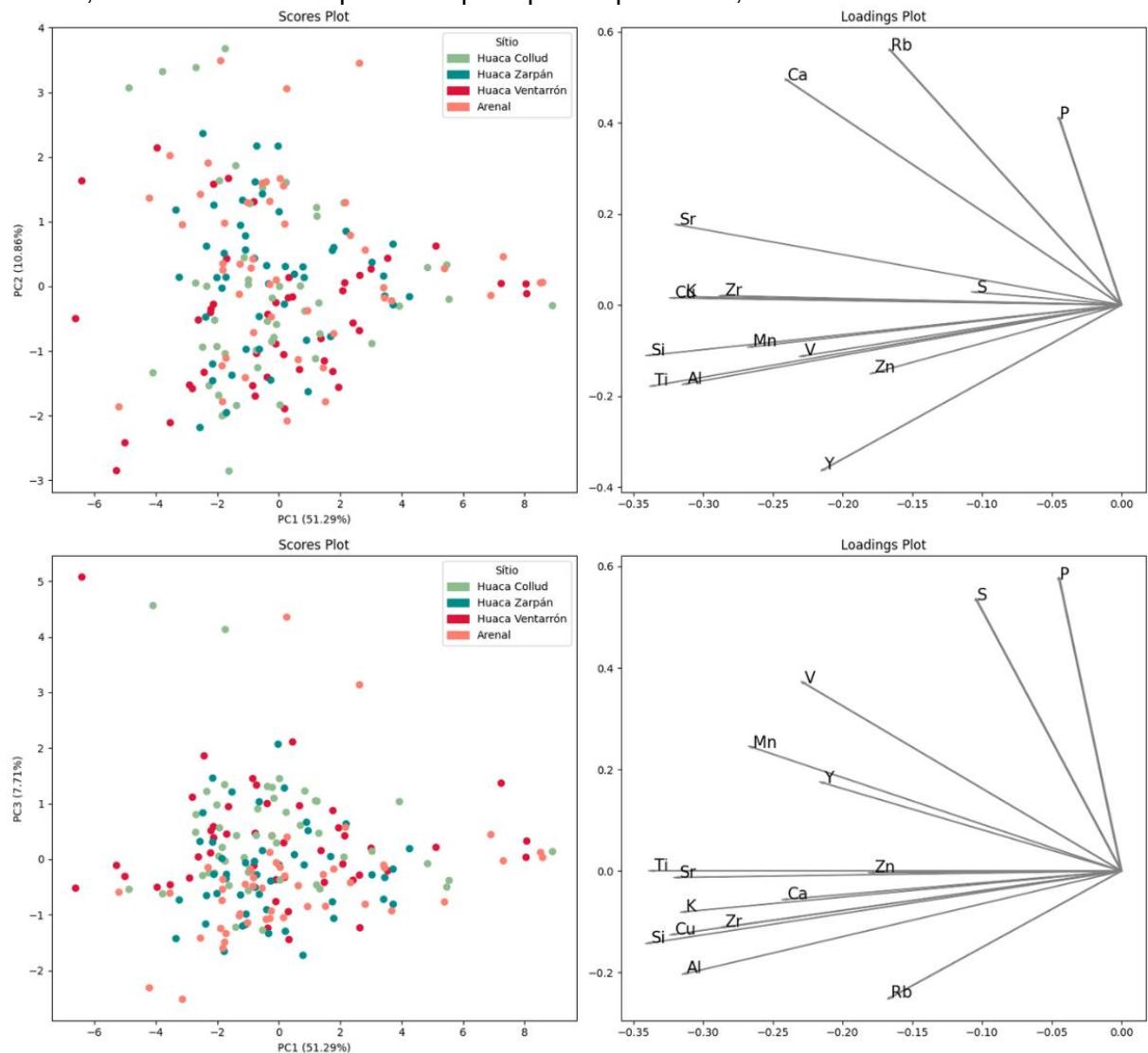


Figura 110 – Scores e Loadings com os elementos: Al, Si, P, S, K, Ca, Ti, V, Mn e Cu. As três componentes principais explicam 77,93% da variância observada.

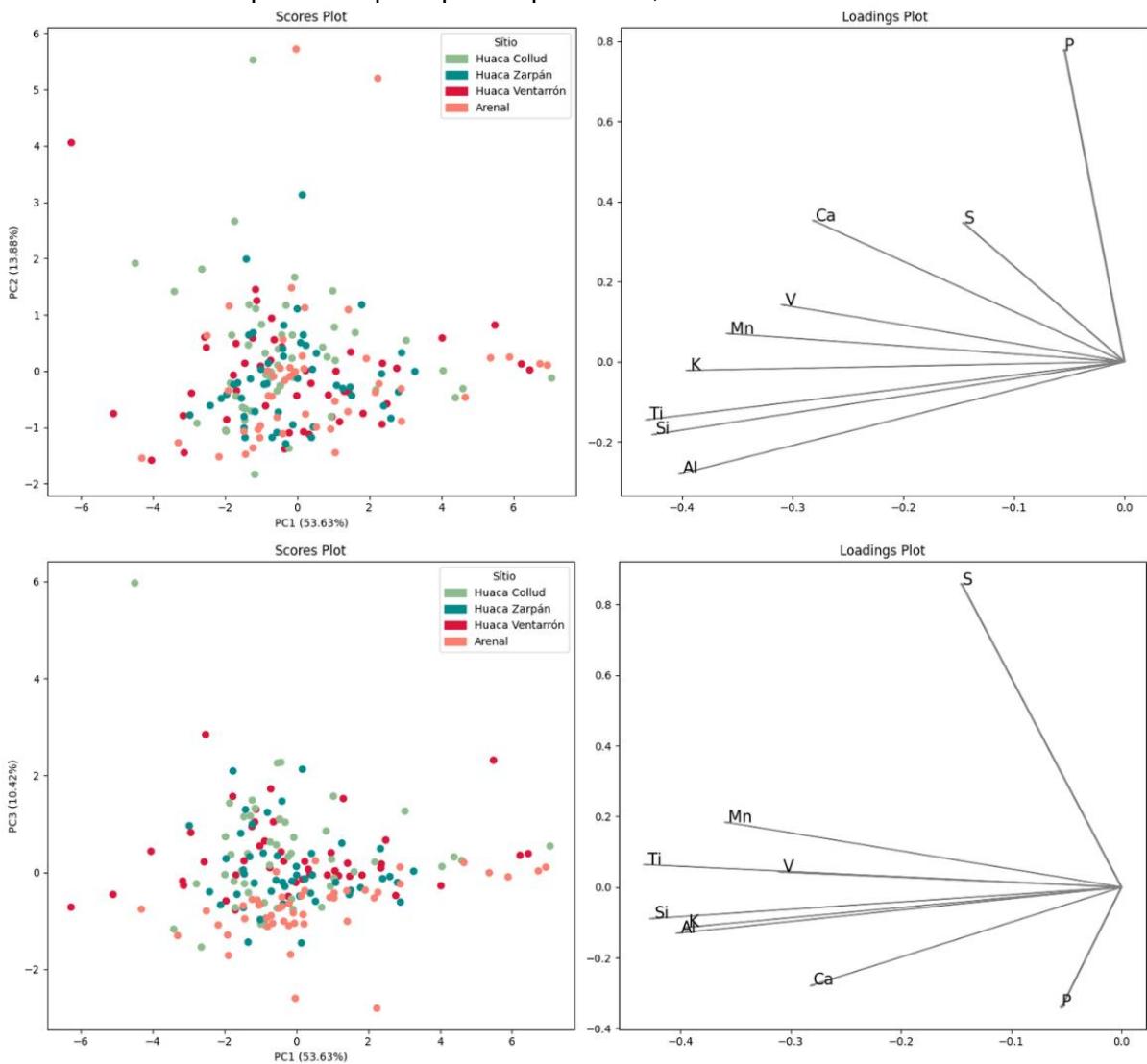
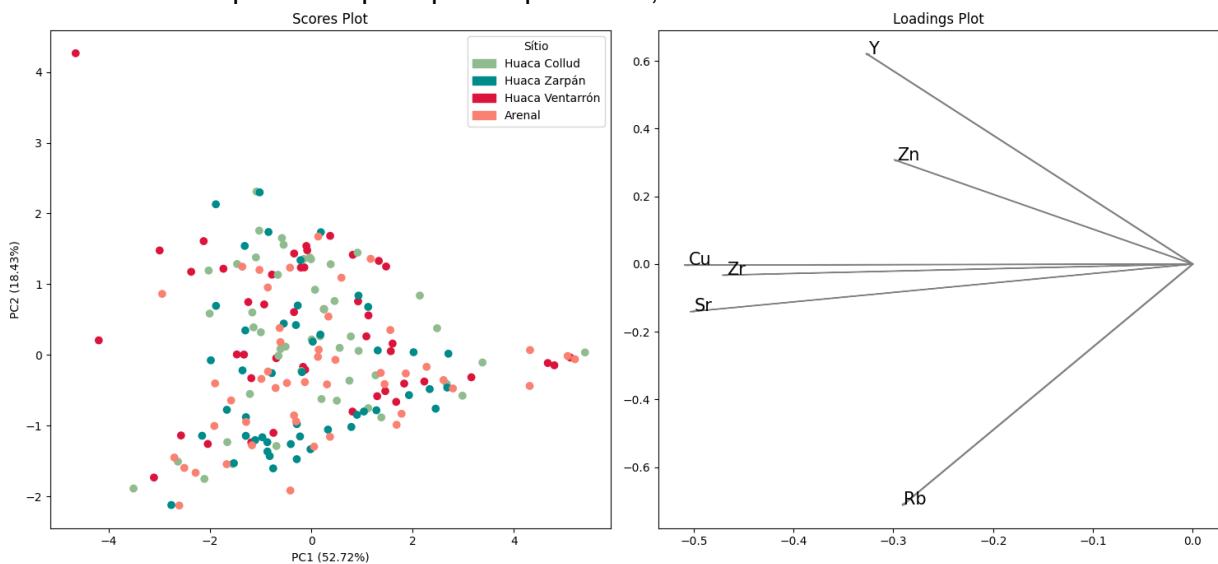


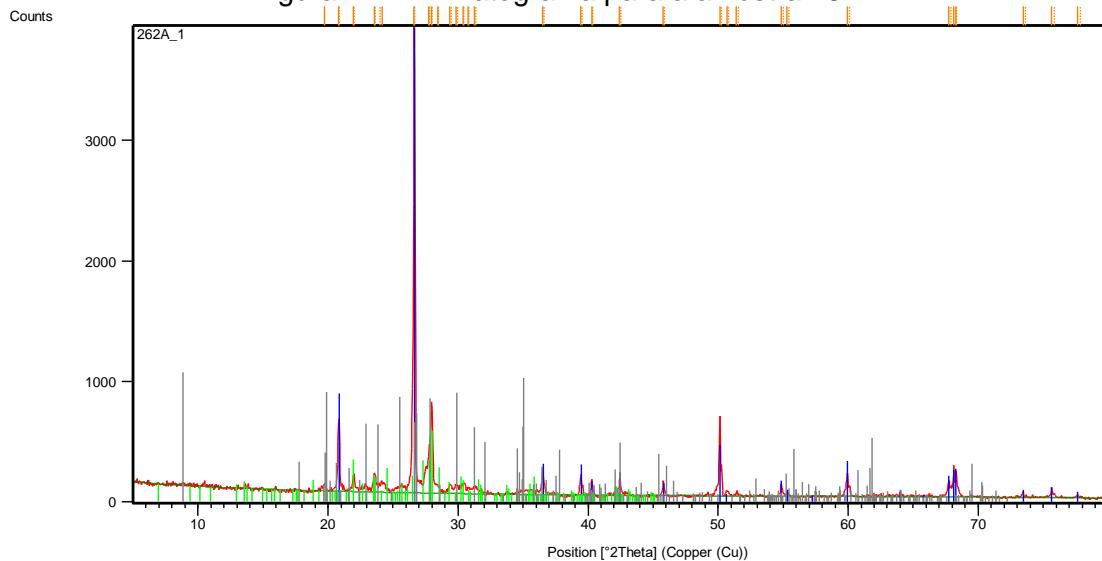
Figura 111 – Scores e Loadings com os elementos: Cu, Zr, Rb, Zr, Y, Zn e Sr. As duas componentes principais explicam 71,15% da variância observada.



APÊNDICE B – DIFRAÇÃO DE RAIOS X

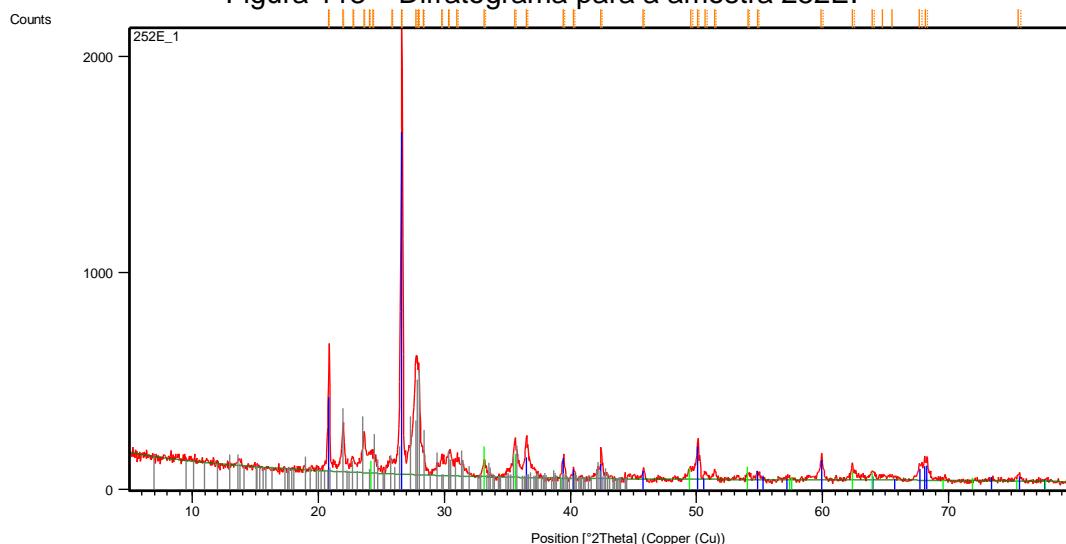
DIFRATOGRAMAS DA HUACA COLLUD

Figura 112 – Difratograma para a amostra 262A.



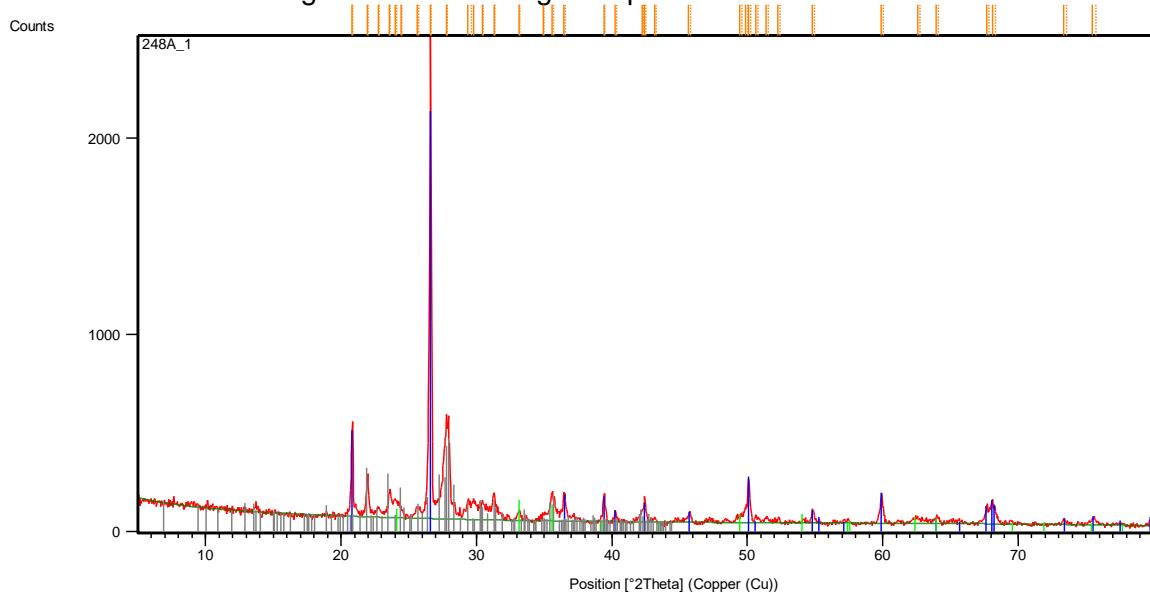
Ref. Code	Nome do composto	Identificação	Percentagem na amostra
01-079-1910	Silicon Oxide	SiO_2	45(1)
01-070-0287	Calcium Aluminum Silicate	$\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$	37(1)
96-900-9274	Muscovite-2M1	K4.00 Al11.48 Fe0.52 Si12.00 H8.00 O48.00	18(1)

Figura 113 – Difratograma para a amostra 252E.



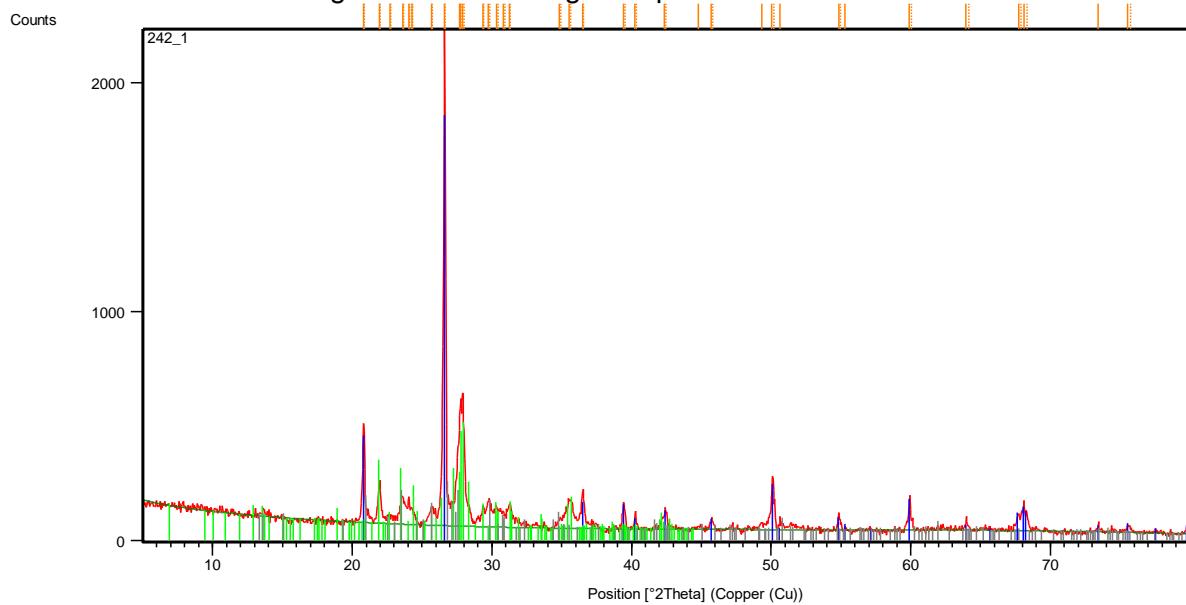
Ref. Code	Nome do composto	Identificação	Percentagem na amostra
01-087-2096	Silicon Oxide	Si O_2	32(1)
01-085-0599	Iron Oxide	Fe_2O_3	2,8(2)
01-073-0265	Calcium Aluminum Silicate	$\text{Ca} (\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8)$	65(1)

Figura 114 – Difratograma para a amostra 248A.



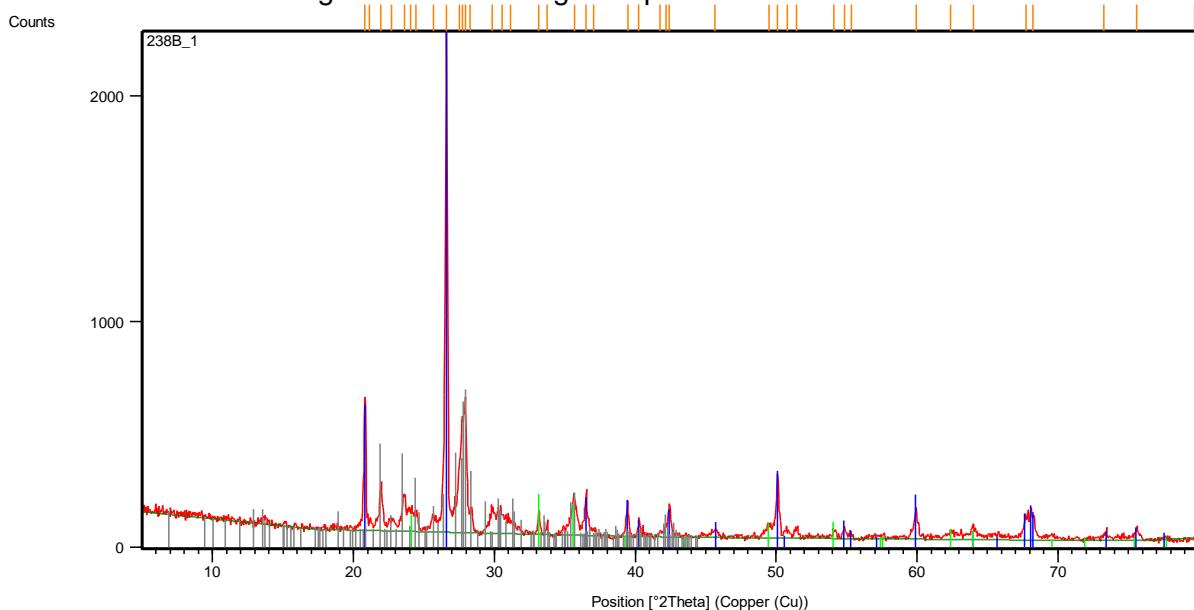
Ref. Code	Nome do composto	Identificação	Percentagem na amostra
01-089-8935	Silicon Oxide	SiO_2	34,3(5)
01-085-0599	Iron Oxide	Fe_2O_3	2,2(2)
01-073-0265	Calcium Aluminum Silicate	$\text{Ca}(\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8)$	64(1)

Figura 115 – Difratograma para a amostra 242.



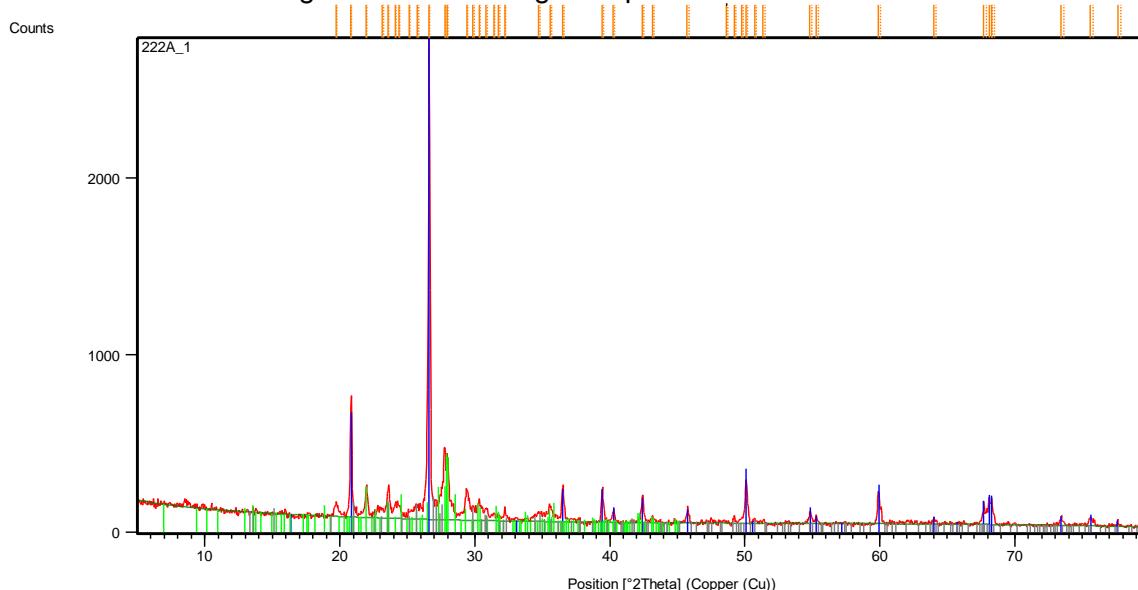
Ref. Code	Nome do composto	Identificação	Percentagem na amostra
01-089-8935	Silicon Oxide	SiO_2	28,9(4)
01-073-0265	Calcium Aluminum Silicate	$\text{Ca}(\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8)$	57(1)
01-086-0439	Potassium Aluminum Silicate	$\text{K}(\text{AlSi}_3\text{O}_8)$	14(1)

Figura 116 – Difratograma para a amostra 238B.



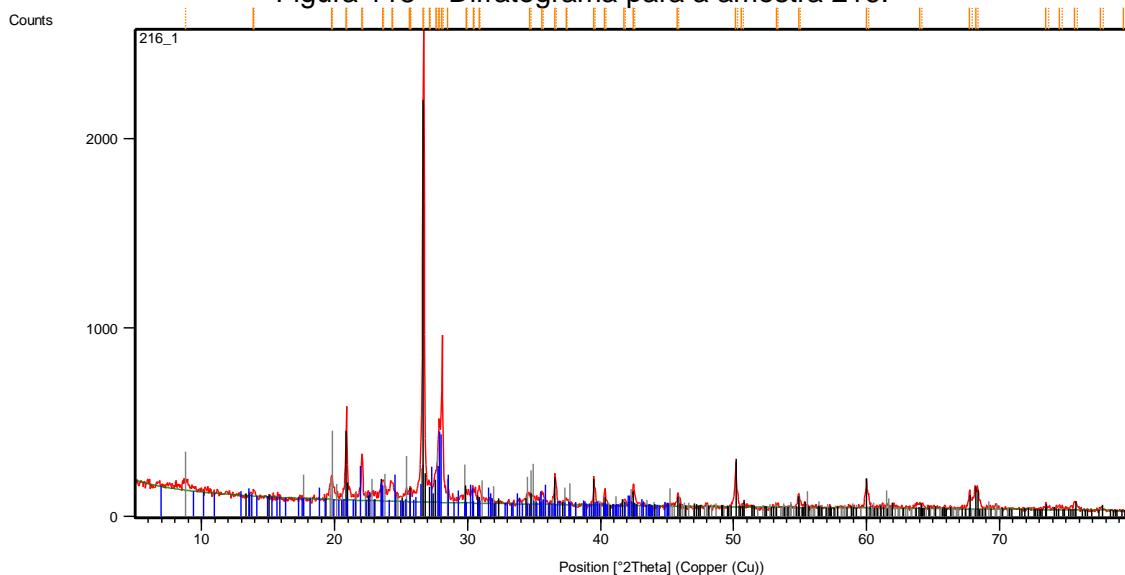
Ref. Code	Nome do composto	Identificação	Percentagem na amostra
01-089-8935	Silicon Oxide	SiO_2	33,0(5)
01-085-0599	Iron Oxide	Fe_2O_3	2,6(2)
01-073-0265	Calcium Aluminum Silicate	$\text{Ca}(\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8)$	64(1)

Figura 117 – Difratograma para a amostra 222A.



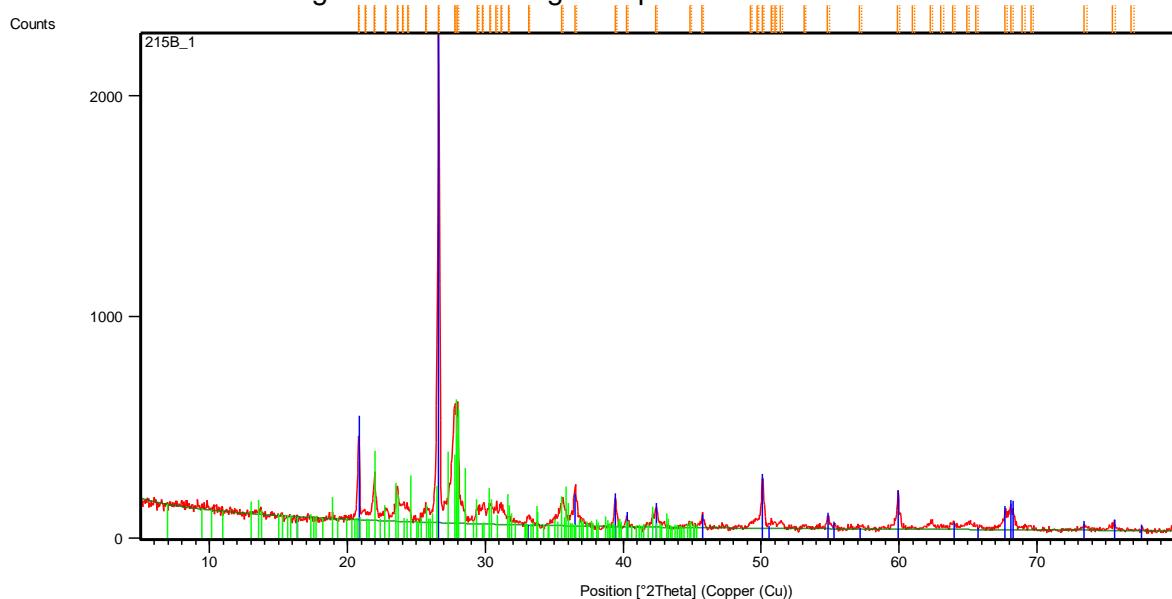
Ref. Code	Nome do composto	Identificação	Percentagem na amostra
01-077-1060	Silicon Oxide	SiO_2	35,2(5)
01-070-0287	Calcium Aluminum Silicate	$\text{Ca}(\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8)$	27(1)
01-075-1190	Potassium Aluminum Silicate	$\text{K}(\text{AlSi}_3\text{O}_8)$	38(1)

Figura 118 – Difratograma para a amostra 216.



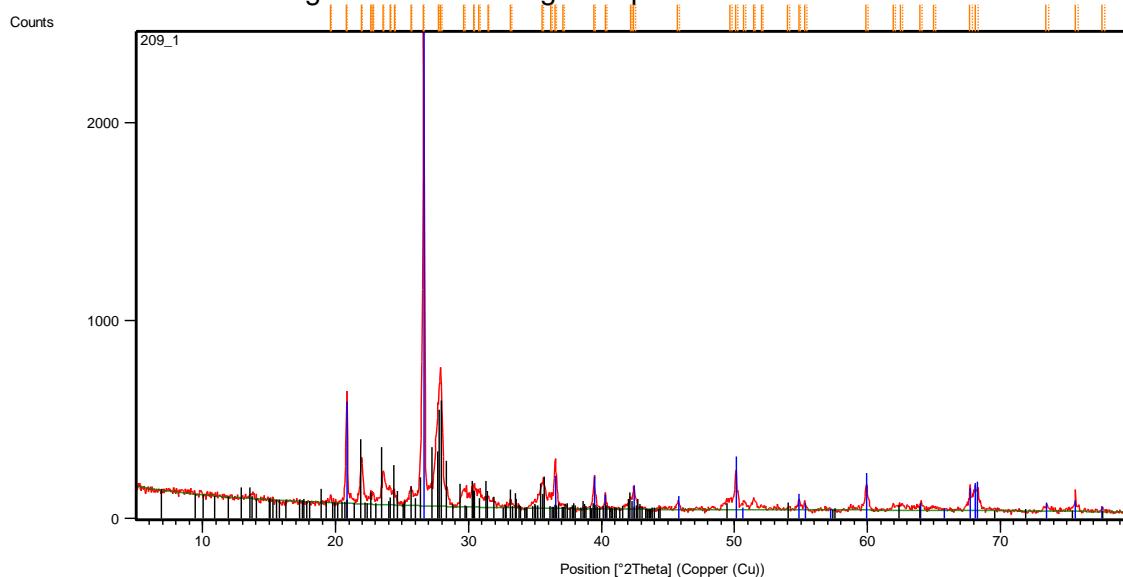
Ref. Code	Nome do composto	Identificação	Percentagem na amostra
96-900-9666	Illite	K4.00 Al16.00 Si8.00 O48.00	29(1)
01-086-0439	Potassium Aluminum Silicate	K(AISi ₃ O ₈)	8(1)
01-085-0794	Silicon Oxide	SiO ₂	32(1)
01-070-0287	Calcium Aluminum Silicate	Ca(Al ₂ Si ₂ O ₈)	31(1)

Figura 119 – Difratograma para a amostra 215B.



Ref. Code	Nome do composto	Identificação	Percentagem na amostra
01-077-1060	Silicon Oxide	SiO ₂	38(1)
01-089-1460	Calcium Aluminum Silicate	Ca(Al ₂ Si ₂ O ₈)	62(1)

Figura 120 – Difratograma para a amostra 209.

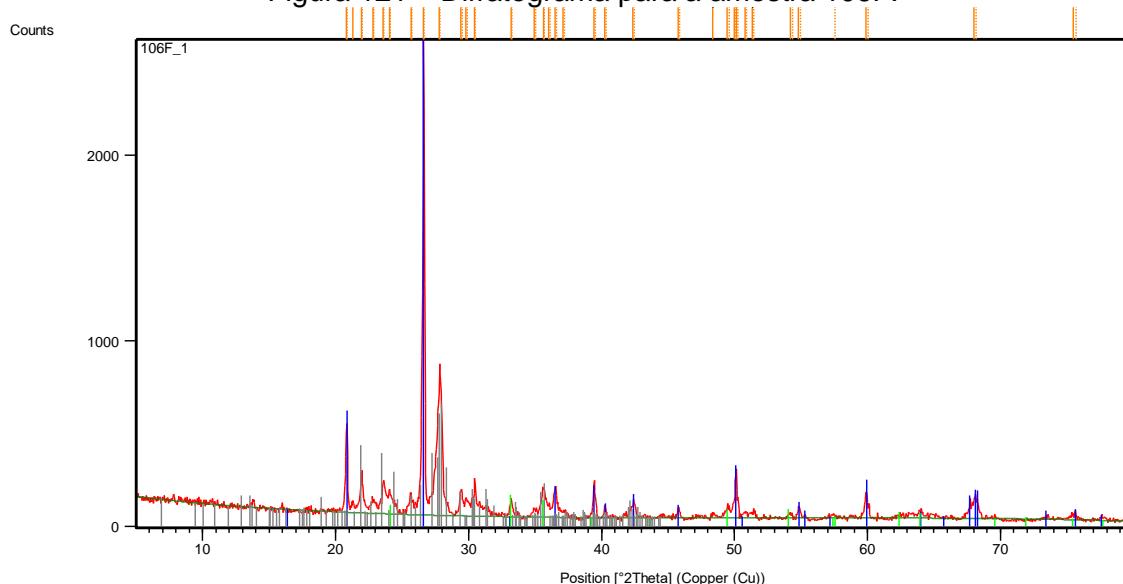


Padrões encontrados:

Ref. Code	Nome do composto	Identificação	Percentagem na amostra
01-079-1910	Silicon Oxide	SiO_2	32,2(5)
01-073-0265	Calcium Aluminum Silicate	$\text{Ca}(\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8)$	66(1)
01-085-0599	Iron Oxide	Fe_2O_3	1,6(2)

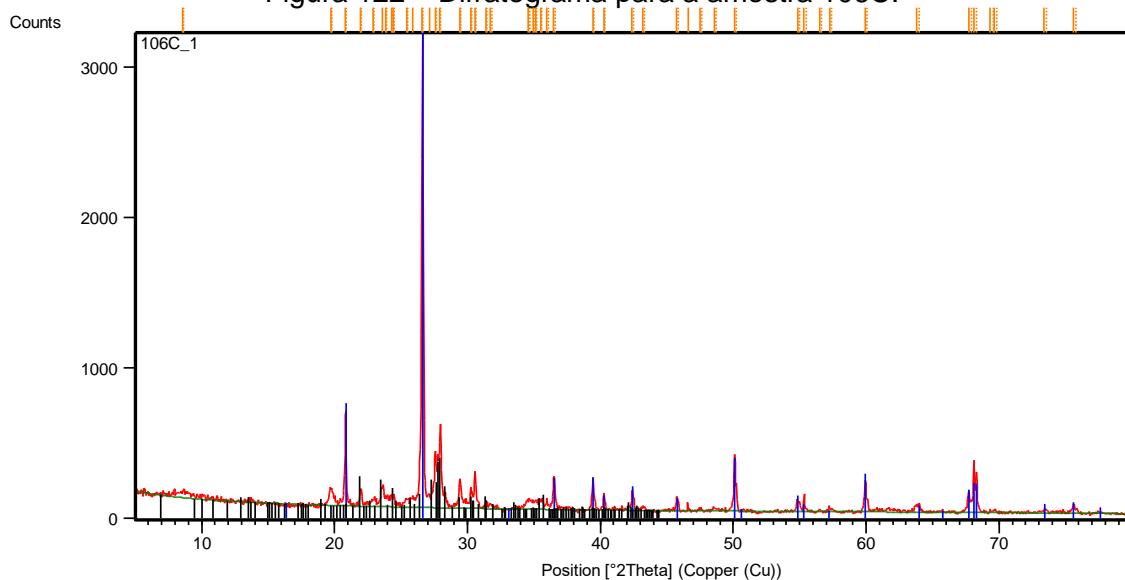
DIFRATOGRAMAS DA HUACA ZARPÁN

Figura 121 – Difratograma para a amostra 106F.



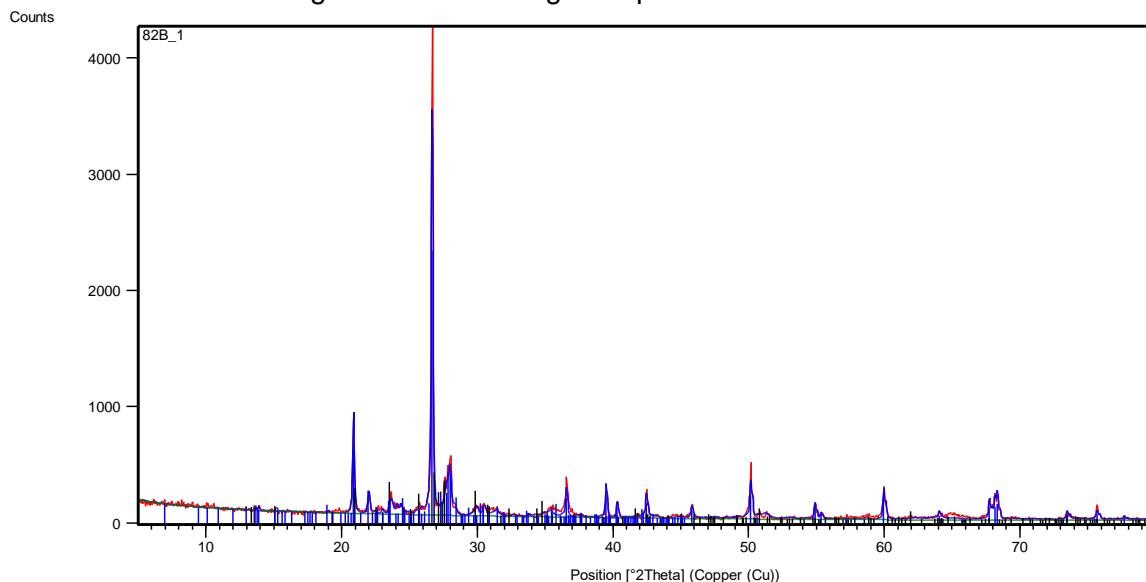
Ref. Code	Nome do composto	Identificação	Percentagem na amostra
01-077-1060	Silicon Oxide	SiO_2	32,6(5)
01-085-0599	Iron Oxide	Fe_2O_3	2,7(2)
01-073-0265	Calcium Aluminum Silicate	$\text{Ca}(\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8)$	65(1)

Figura 122 – Difratograma para a amostra 106C.



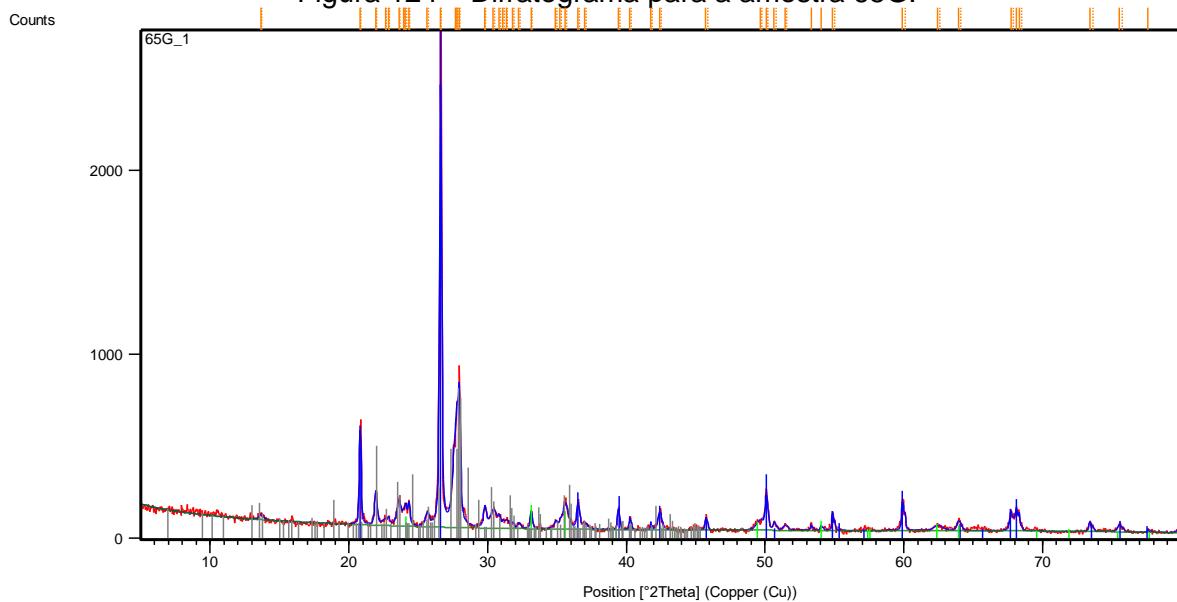
Ref. Code	Nome do composto	Identificação	Percentagem na amostra
01-077-1060	Silicon Oxide	SiO_2	44(1)
01-073-0265	Calcium Aluminum Silicate	$\text{Ca}(\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8)$	56(1)

Figura 123 – Difratograma para a amostra 82B.



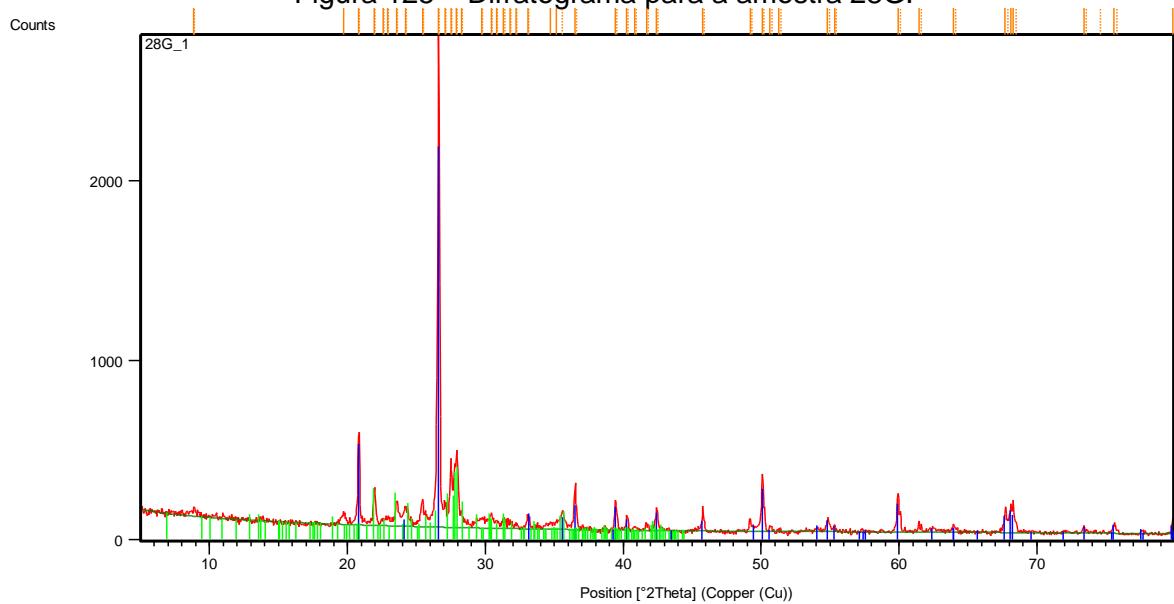
Ref. Code	Nome do composto	Identificação	Percentagem na amostra
01-086-2237	Silicon Oxide	SiO_2	52(1)
01-086-0439	Potassium Aluminum Silicate	$\text{K}(\text{AlSi}_3\text{O}_8)$	19(1)
01-073-0264	Calcium Aluminum Silicate	$\text{Ca}(\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8)$	29(1)

Figura 124 – Difratograma para a amostra 65G.



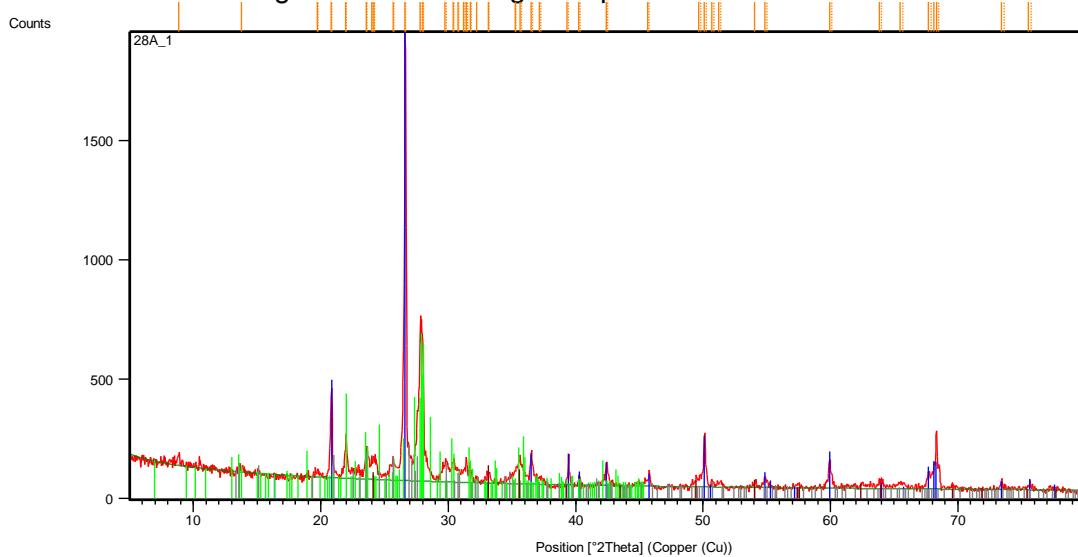
Ref. Code	Nome do composto	Identificação	Percentagem na amostra
01-085-0457	Silicon Oxide	SiO_2	47(1)
01-085-0599	Iron Oxide	Fe_2O_3	3,8(3)
01-089-1459	Calcium Aluminum Silicate	$\text{Ca}(\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8)$	49(1)

Figura 125 – Difratograma para a amostra 28G.



Ref. Code	Nome do composto	Identificação	Percentagem na amostra
01-089-8935	Silicon Oxide	SiO_2	44(1)
01-073-0265	Calcium Aluminum Silicate	$\text{Ca}(\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8)$	53(1)
01-085-0599	Iron Oxide	Fe_2O_3	2,8(2)

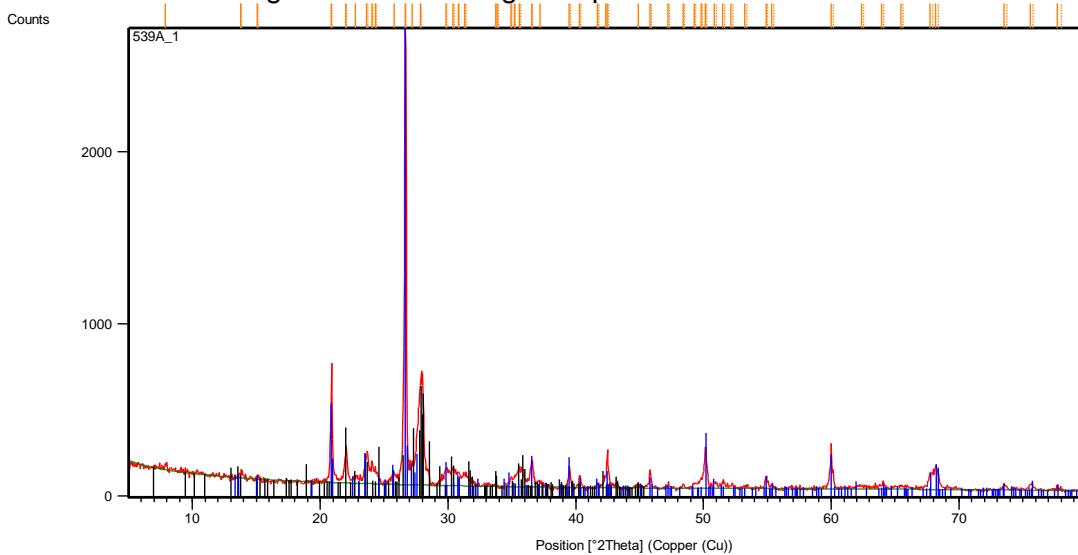
Figura 126 – Difratograma para a amostra 28A.



Ref. Code	Nome do composto	Identificação	Percentagem na amostra
01-077-1060	Silicon Oxide	SiO_2	26,1(4)
01-089-1459	Calcium Aluminum Silicate	$\text{Ca}(\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8)$	33(1)
01-075-1190	Potassium Aluminum Silicate	$\text{K}(\text{AlSi}_3\text{O}_8)$	38(1)
01-085-0599	Iron Oxide	Fe_2O_3	2,6(2)

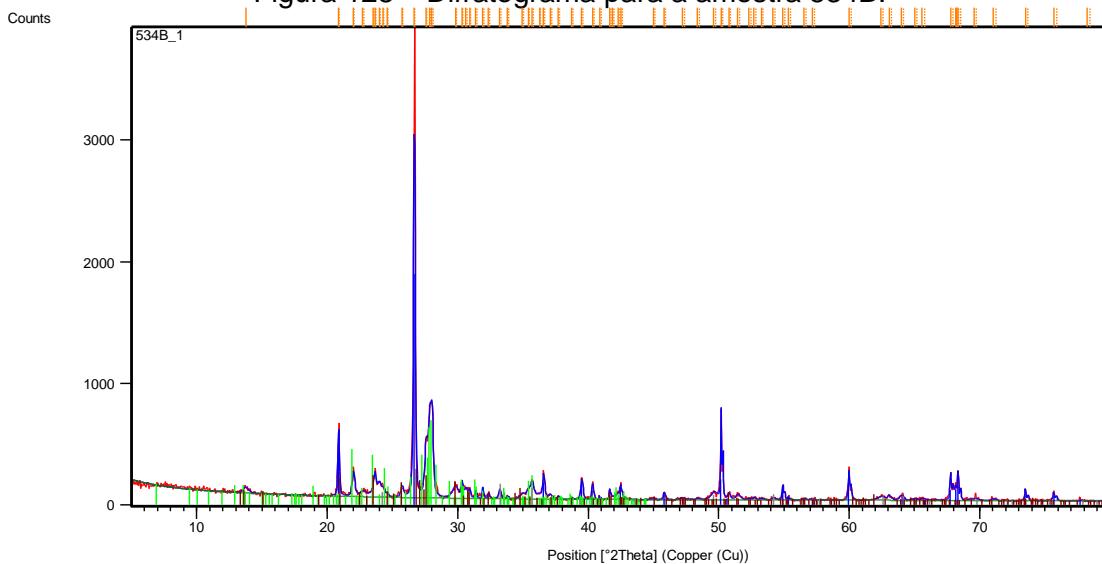
DIFRATOGRAMAS DE ARENAL

Figura 127 – Difratograma para a amostra 539A.



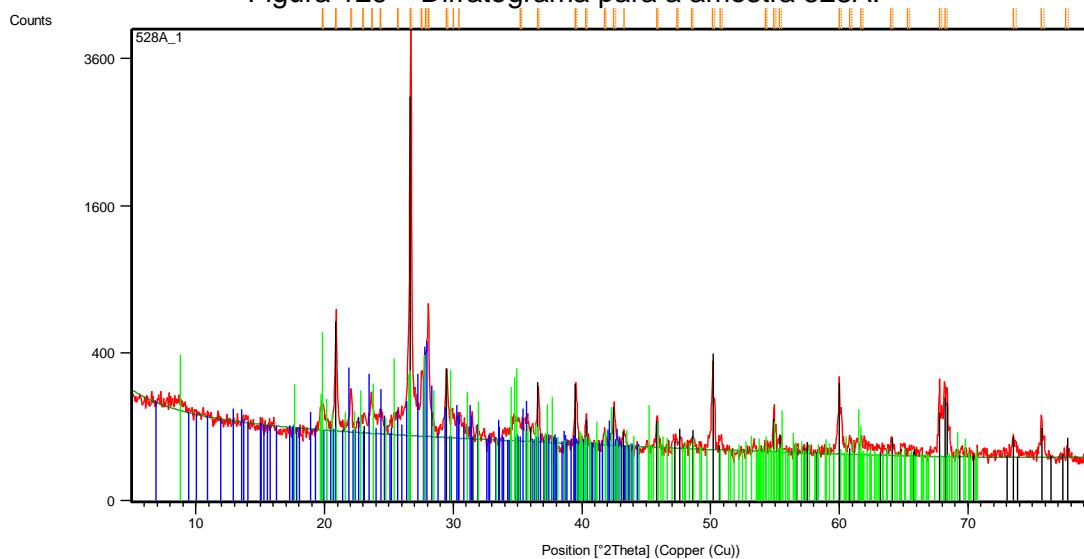
Ref. Code	Nome do composto	Identificação	Percentagem na amostra
01-085-0794	Silicon Oxide	SiO_2	30,1(5)
01-089-1460	Calcium Aluminum Silicate	$\text{Ca}(\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8)$	50(1)
01-086-0439	Potassium Aluminum Silicate	$\text{K}(\text{AlSi}_3\text{O}_8)$	20(1)

Figura 128 – Difratograma para a amostra 534B.



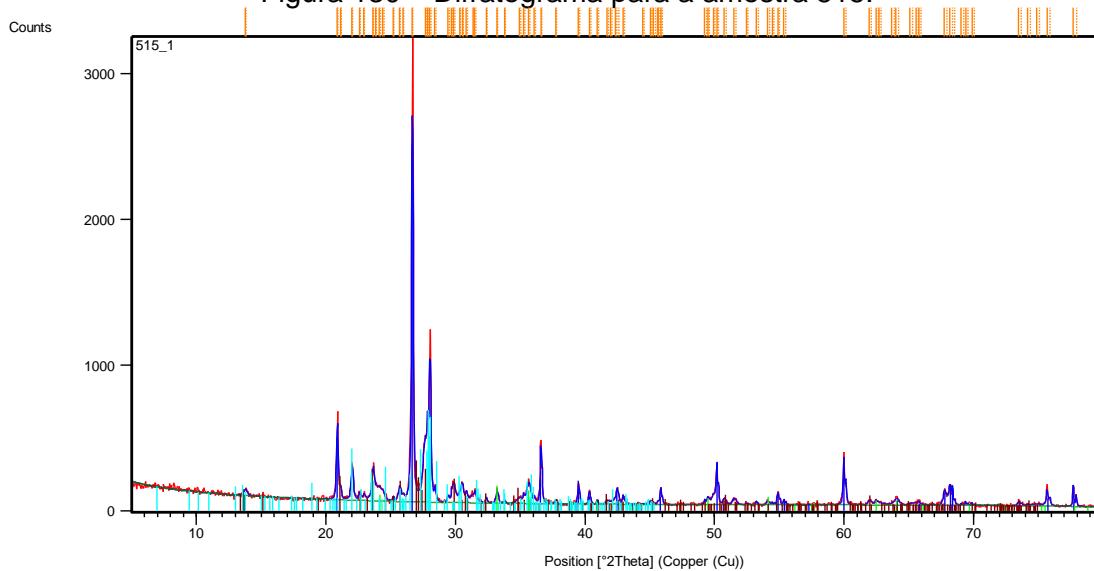
Ref. Code	Nome do composto	Identificação	Percentagem na amostra
01-086-2237	Silicon Oxide	SiO_2	27,1(4)
01-073-0265	Calcium Aluminum Silicate	$\text{Ca}(\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8)$	61(1)
01-084-0307	Iron Oxide	Fe_2O_3	1,7(2)
01-086-0438	Potassium Aluminum Silicate	$\text{K}(\text{AlSi}_3\text{O}_8)$	10(1)

Figura 129 – Difratograma para a amostra 528A.



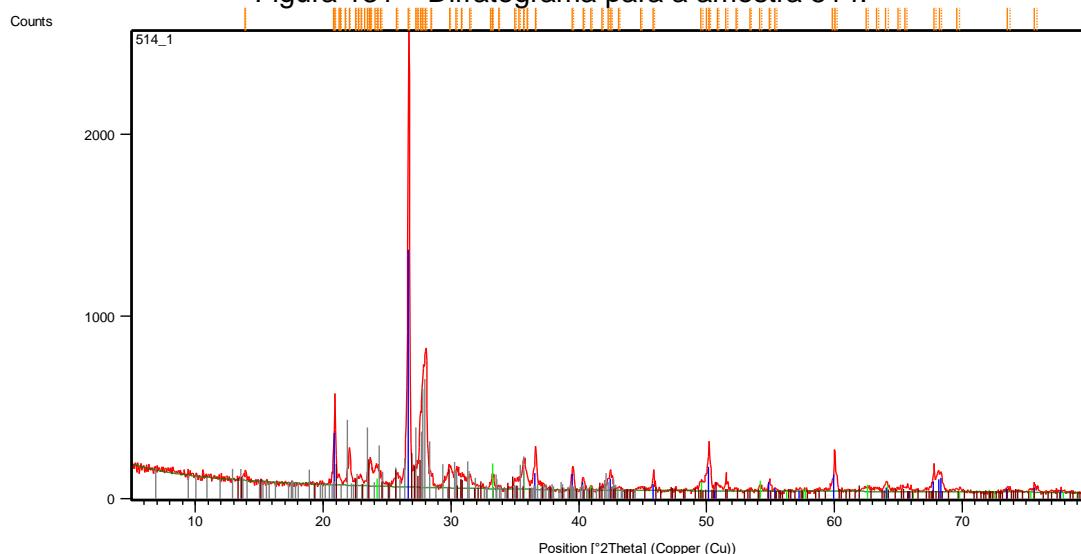
Ref. Code	Nome do composto	Identificação	Percentagem na amostra
01-085-0794	Silicon Oxide	SiO_2	34,2(4)
01-085-1108	Calcium Carbonate	CaO_3	4,9(3)
01-073-0265	Calcium Aluminum Silicate	$\text{Ca}(\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8)$	35(1)
96-900-9666	Illite	K4.00Al16.00Si8 .00O48.00	26(1)

Figura 130 – Difratograma para a amostra 515.



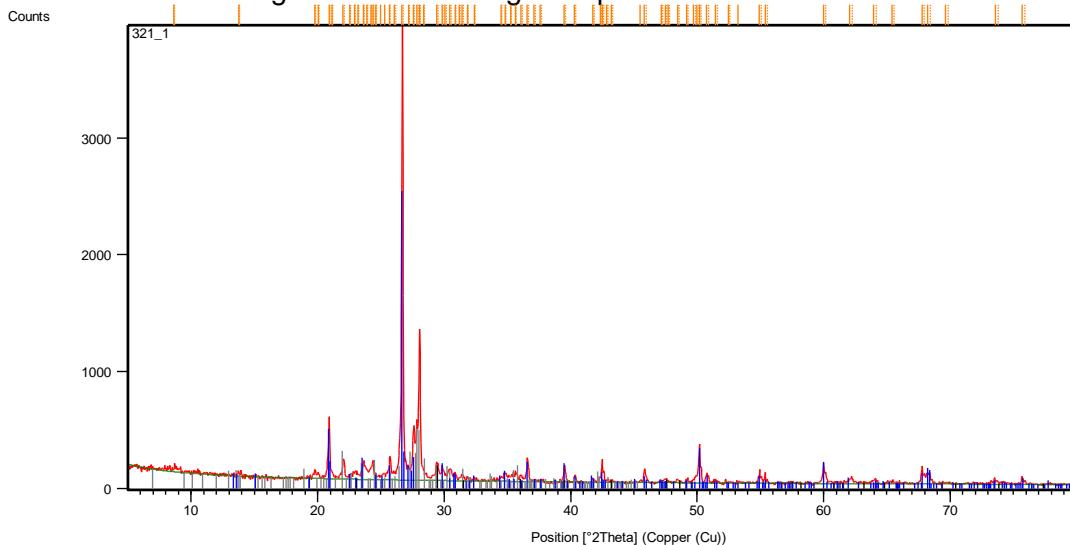
Ref. Code	Nome do composto	Identificação	Percentagem na amostra
01-085-0794	Silicon Oxide	SiO_2	49(1)
01-089-0599	Iron Oxide	Fe_2O_3	3,2(2)
96-152-1703	Potassium Aluminum Silicate	Si12.00 O32.00 Al4.00 K4.00	16(1)
01-089-1460	Calcium Aluminum Silicate	$\text{Ca}(\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8)$	32(1)

Figura 131 – Difratograma para a amostra 514.



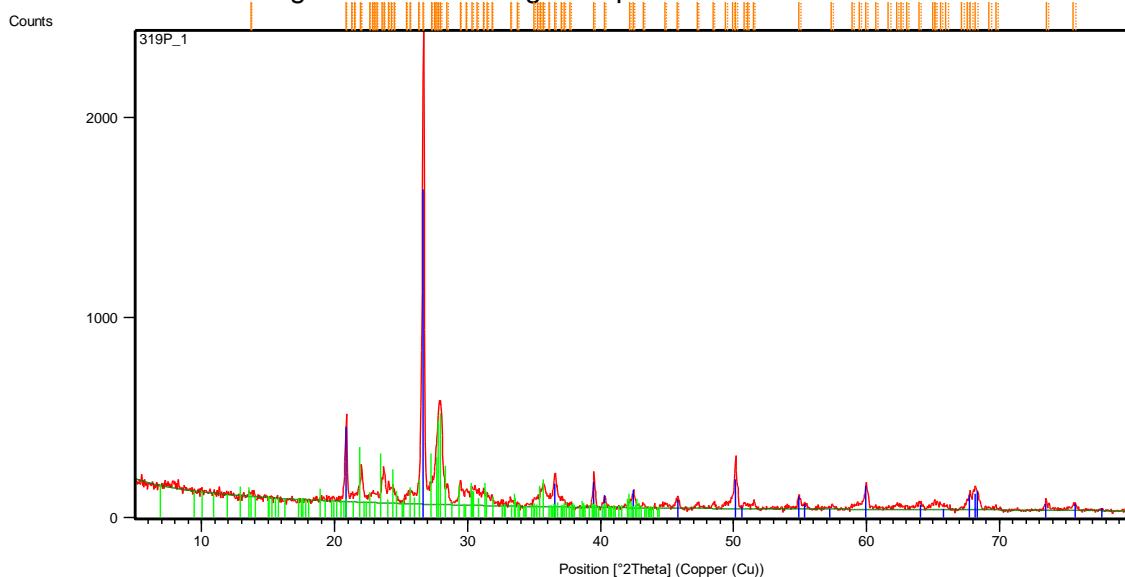
Ref. Code	Nome do composto	Identificação	Percentagem na amostra
01-075-0443	Silicon Oxide	SiO_2	45(1)
01-084-0307	Iron Oxide	Fe_2O_3	3,9(2)
01-073-0265	Calcium Aluminum Silicate	$\text{Ca}(\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8)$	41(1)
01-076-0742	Potassium Aluminum Silicate	$\text{K}(\text{AlSi}_3\text{O}_8)$	10,1(4)

Figura 132 – Difratograma para a amostra 321.



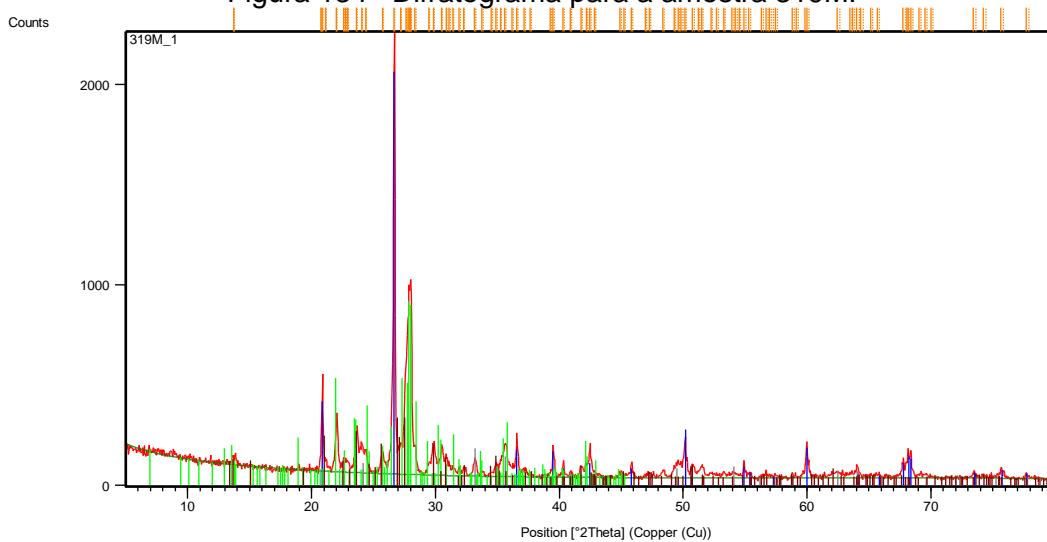
Ref. Code	Nome do composto	Identificação	Percentagem na amostra
01-085-0794	Silicon Oxide	SiO_2	29(1)
01-073-0264	Calcium Aluminum Silicate	$\text{Ca}(\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8)$	42(1)
01-085-1108	Calcium Carbonate	CaCO_3	3,9(4)
01-086-0439	Potassium Aluminum Silicate	$\text{K}(\text{AlSi}_3\text{O}_8)$	15(1)
96-900-9666	Illite	K4.00 Al16.00 Si8.00 O48.00	10(1)

Figura 133 – Difratograma para a amostra 319P.



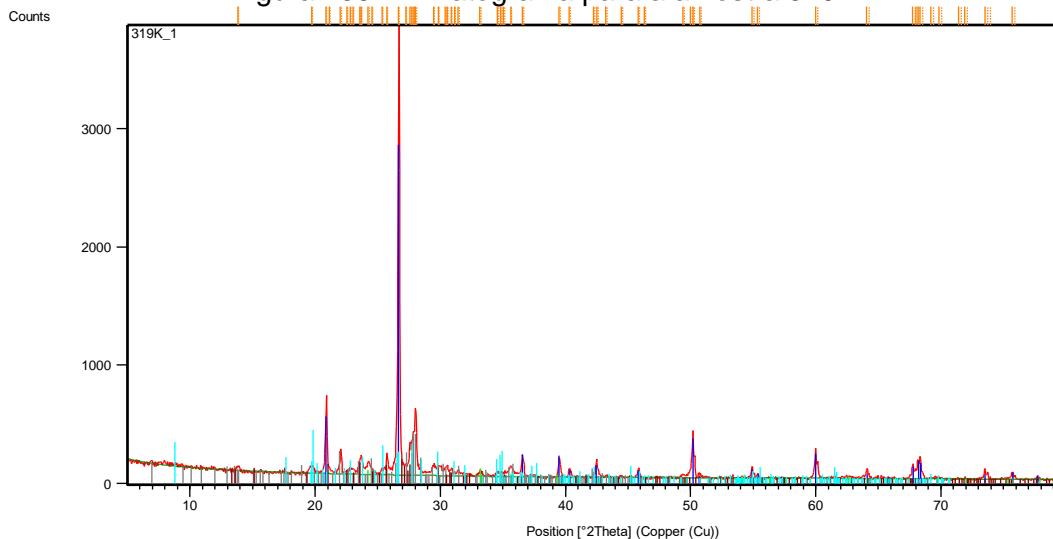
Ref. Code	Nome do composto	Identificação	Percentagem na amostra
01-086-2237	Silicon Oxide	SiO_2	32,4(5)
01-073-0265	Calcium Aluminum Silicate	$\text{Ca}(\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8)$	68(1)

Figura 134– Difratograma para a amostra 319M.



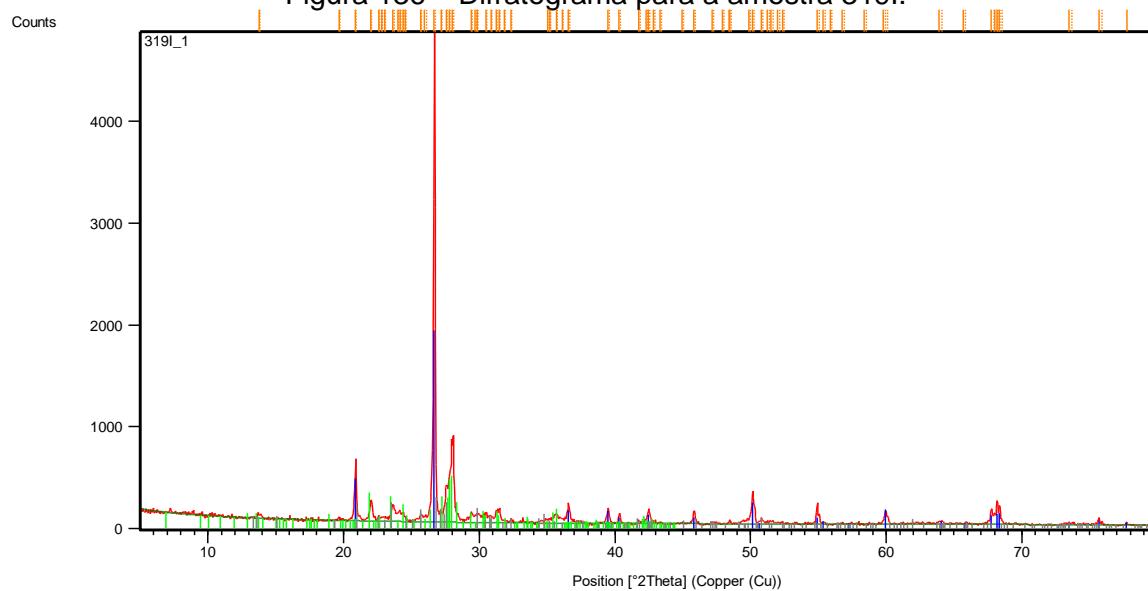
Ref. Code	Nome do composto	Identificação	Percentagem na amostra
01-085-0794	Silicon Oxide	SiO_2	29,2(5)
01-073-0264	Calcium Aluminum Silicate	$\text{Ca}(\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8)$	59(1)
01-073-2234	Iron Oxide	Fe_2O_3	2,8(2)
01-071-1540	Potassium Aluminum Silicate	$\text{K}(\text{AlSi}_3\text{O}_8)$	8,7(3)

Figura 135 – Difratograma para a amostra 319K.



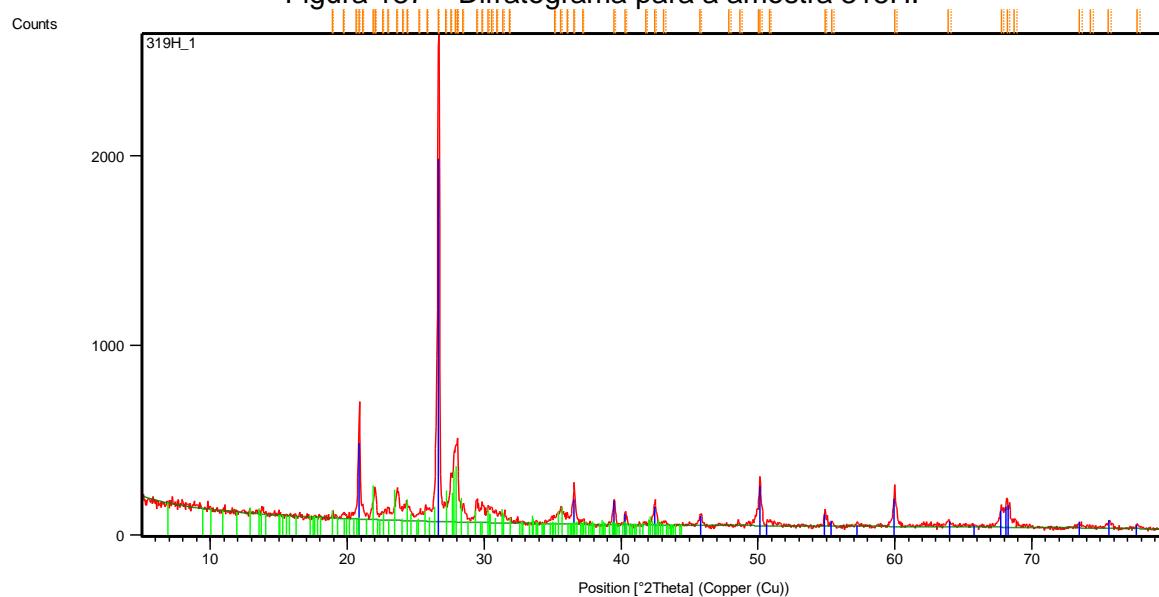
Ref. Code	Nome do composto	Identificação	Percentagem na amostra
01-085-0794	Silicon Oxide	SiO_2	41(1)
01-085-0987	Iron Oxide	Fe_2O_3	2,1(2)
01-073-0264	Calcium Aluminum Silicate	$\text{Ca}(\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8)$	28(1)
01-075-1190	Potassium Aluminum Silicate	$\text{K}(\text{AlSi}_3\text{O}_8)$	21(1)
96-900-9666	Illite	K4.00 Al16.00 Si8.00 O48.00	7(1)

Figura 136 – Difratograma para a amostra 319I.



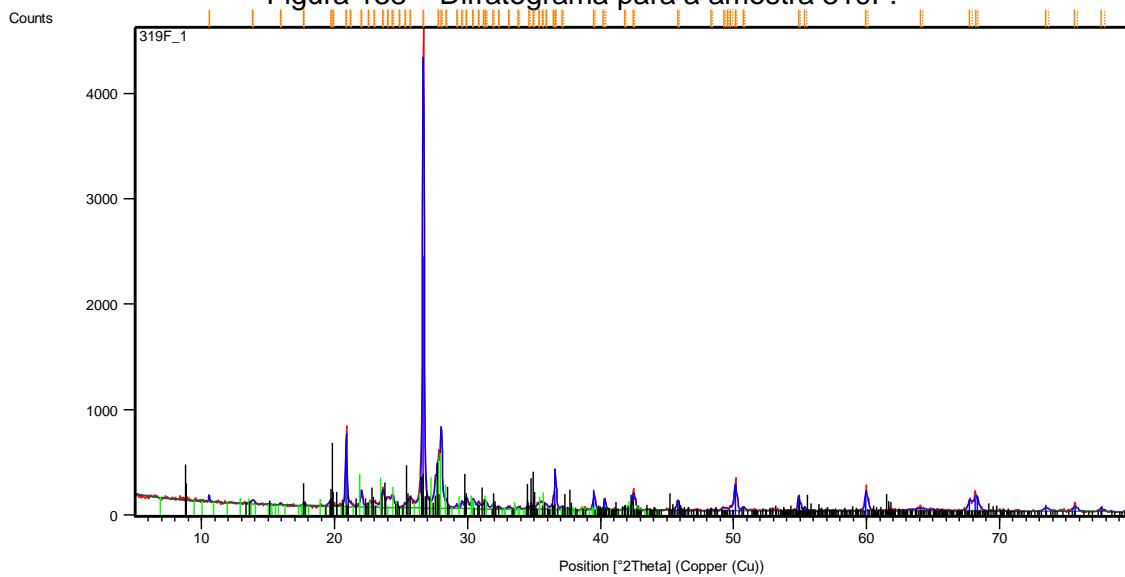
Ref. Code	Nome do composto	Identificação	Percentagem na amostra
01-085-1053	Silicon Oxide	SiO ₂	48(1)
01-073-0265	Calcium Aluminum Silicate	Ca(Al ₂ Si ₂ O ₈)	31,7(4)
01-086-0439	Potassium Aluminum Silicate	K(AlSi ₃ O ₈)	20(1)

Figura 137 – Difratograma para a amostra 315H.



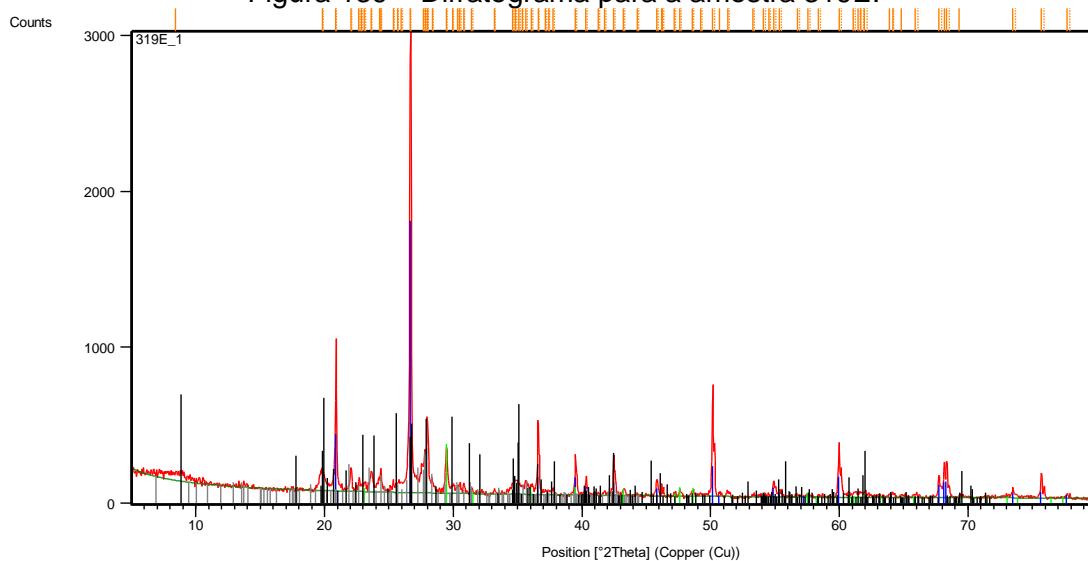
Ref. Code	Nome do composto	Identificação	Percentagem na amostra
01-079-1910	Silicon Oxide	SiO ₂	44(1)
01-073-0265	Calcium Aluminum Silicate	Ca(Al ₂ Si ₂ O ₈)	56(1)

Figura 138 – Difratograma para a amostra 319F.



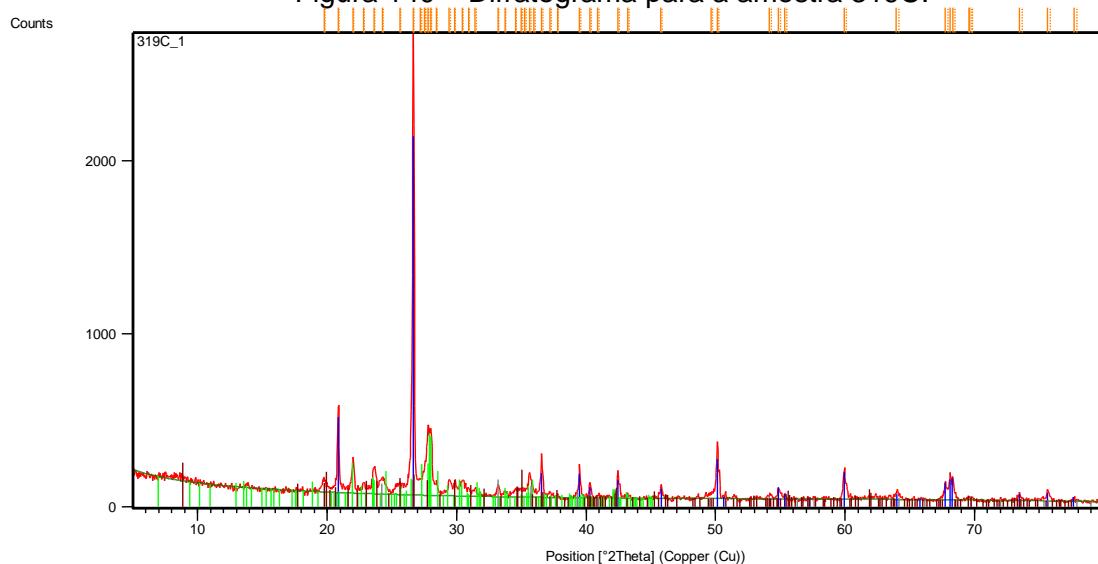
Ref. Code	Nome do composto	Identificação	Percentagem na amostra
01-086-2237	Silicon Oxide	SiO_2	23,0(3)
01-073-0265	Calcium Aluminum Silicate	$\text{Ca}(\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8)$	21,4(4)
01-075-1190	Potassium Aluminum Silicate	$\text{K}(\text{AlSi}_3\text{O}_8)$	47,08(1)
96-900-9666	Illite	K4.00 Al16.00 Si8.00 O48.00	9(1)

Figura 139 – Difratograma para a amostra 319E.



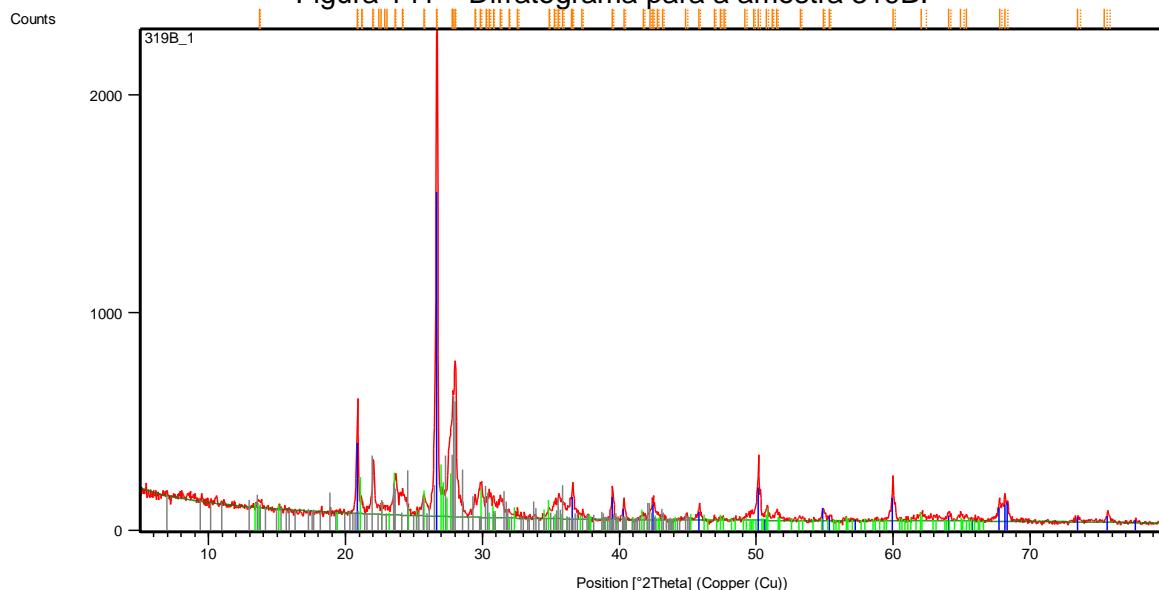
Ref. Code	Nome do composto	Identificação	Percentagem na amostra
01-079-1910	Silicon Oxide	SiO_2	56(1)
01-085-1108	Calcium Carbonate	CaCO_3	4,2(3)
01-073-0265	Calcium Aluminum Silicate	$\text{Ca}(\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8)$	28(1)
96-900-4412	Muscovite	Al7.72 Si15.09 K3.58 O48.00	12(1)

Figura 140 – Difratograma para a amostra 319C.



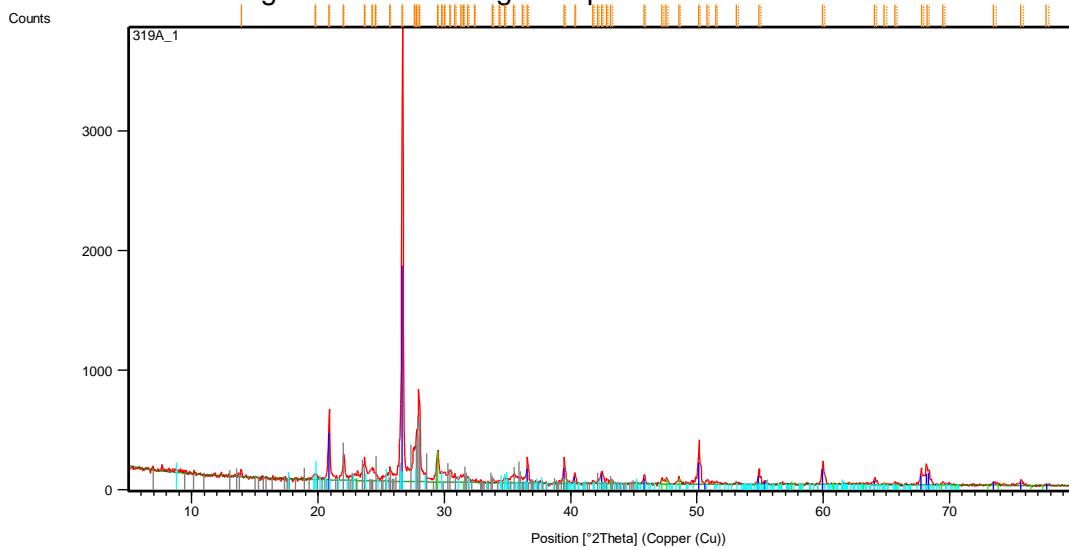
Ref. Code	Nome do composto	Identificação	Percentagem na amostra
01-079-1910	Silicon Oxide	SiO_2	41(1)
01-070-0287	Calcium Aluminum Silicate	$\text{Ca}(\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8)$	33(1)
01-085-0987	Iron Oxide	Fe_2O_3	2,9(2)
01-074-2428	Potassium Aluminum Hydroxide Silicate	$\text{KAl}_3\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	23(1)

Figura 141 – Difratograma para a amostra 319B.



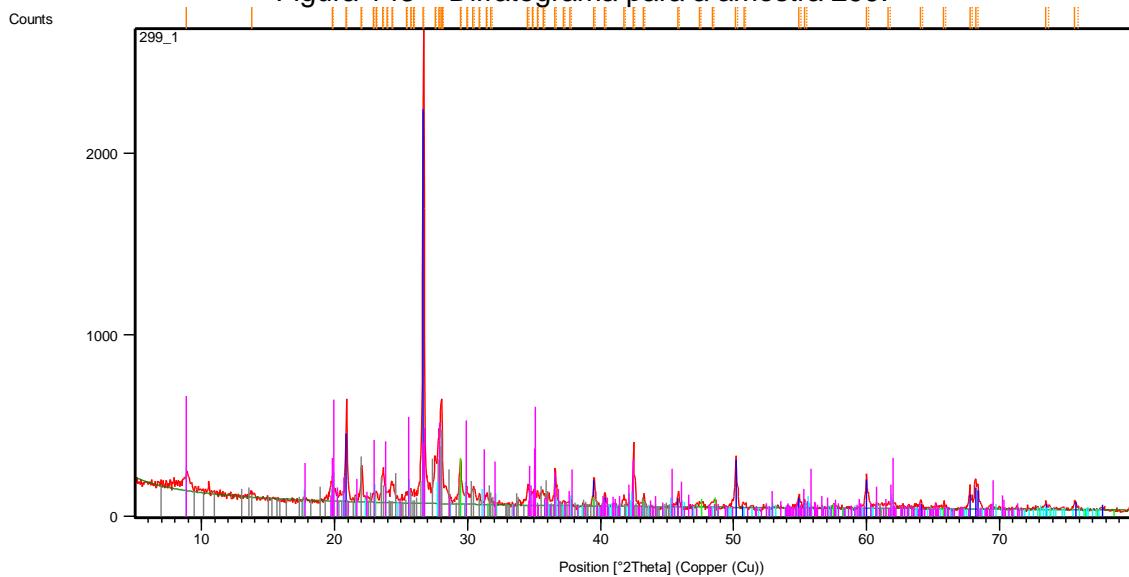
Ref. Code	Nome do composto	Identificação	Percentagem na amostra
01-075-0443	Silicon Oxide	SiO_2	40(1)
01-089-8573	Potassium Aluminum Silicate	$\text{K}(\text{AlSi}_3\text{O}_8)$	11(1)
01-070-0287	Calcium Aluminum Silicate	$\text{Ca}(\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8)$	49(1)

Figura 142 – Difratograma para a amostra 319A.



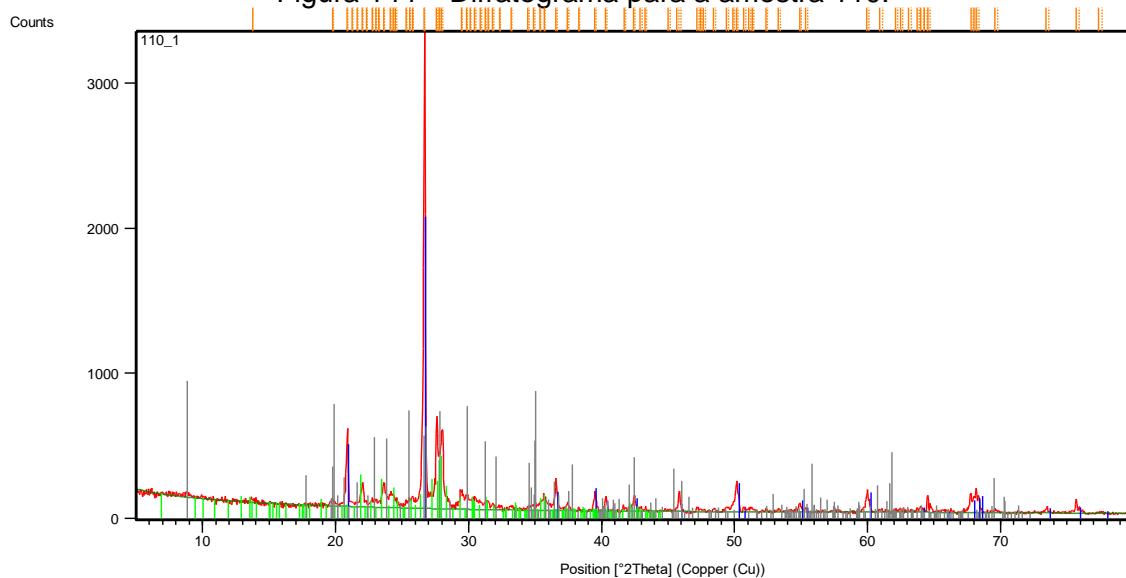
Ref. Code	Nome do composto	Identificação	Percentagem na amostra
01-075-0443	Silicon Oxide	SiO_2	37,0(5)
01-085-1108	Calcium Carbonate	CaCO_3	6,4(3)
01-089-1459	Calcium Aluminum Silicate	$\text{Ca} (\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8)$	44(1)
96-900-9666	Illite	K4.00 Al16.00 Si8.00 O48.00	12(1)

Figura 143 – Difratograma para a amostra 299.



Ref. Code	Nome do composto	Identificação	Percentagem na amostra
01-085-0794	Silicon Oxide	SiO_2	34(2)
01-085-0849	Calcium Carbonate	CaCO_3	3,9(2)
01-089-1459	Calcium Aluminum Silicate	$\text{Ca}(\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8)$	31(1)
96-900-4412	Muscovite	Al7.72 Si15.09 K3.58 O48.00	31(1)

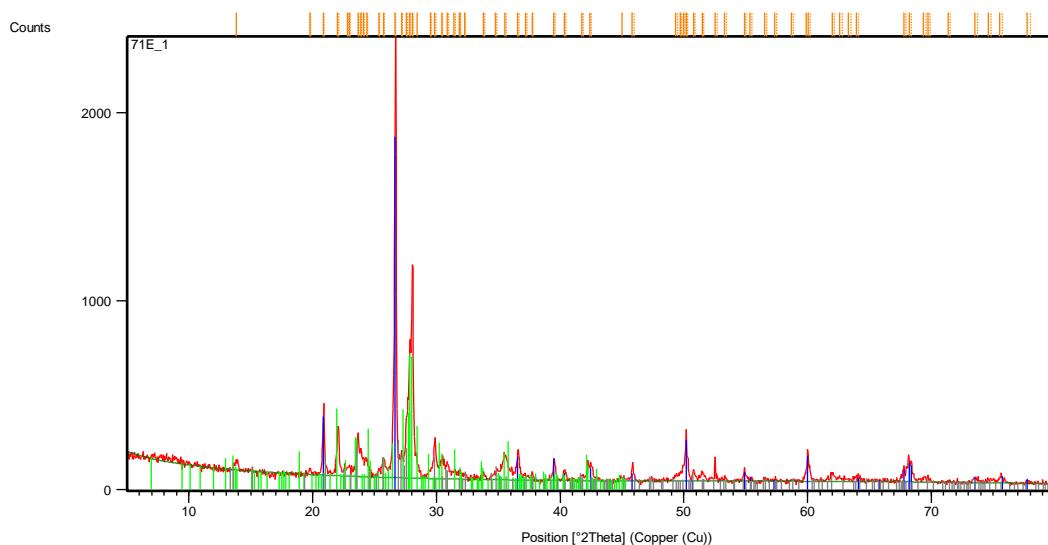
Figura 144 – Difratograma para a amostra 110.



Ref. Code	Nome do composto	Identificação	Percentagem na amostra
01-083-2466	Silicon Oxide	SiO_2	32(1)
01-073-0265	Calcium Aluminum Silicate	$\text{Ca}(\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8)$	59(1)
96-900-9274	Muscovite-2M1	K4.00 Al11.48 Fe0.52 Si12.00 H8.00 O48.00	9(1)

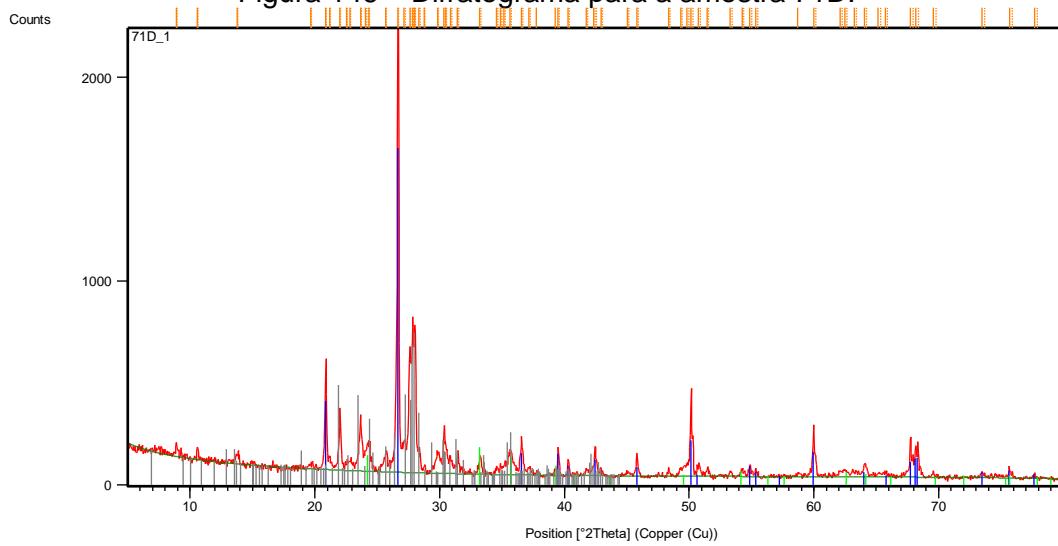
DIFRATOGRAMAS DE HUACA VENTARRÓN

Figura 145 – Difratograma para a amostra 71E.



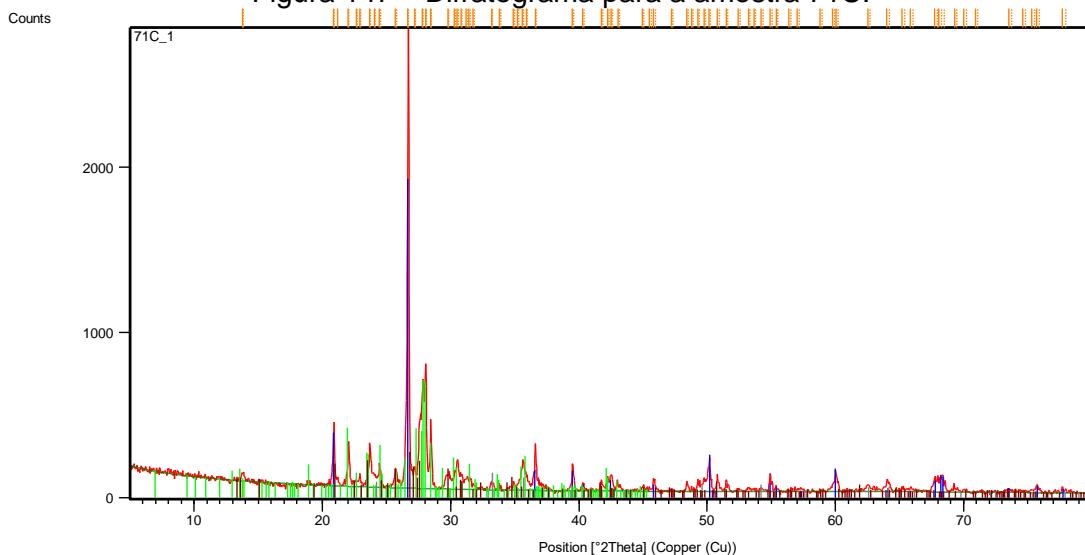
Ref. Code	Nome do composto	Identificação	Percentagem na amostra
01-085-0794	Silicon Oxide	SiO_2	43(2)
01-073-0264	Calcium Aluminum Silicate	$\text{Ca}(\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8)$	42(1)
01-076-0742	Potassium Aluminum Silicate	$\text{K}(\text{AlSi}_{3.02}\text{O}_8)$	14,6(5)

Figura 146 – Difratograma para a amostra 71D.



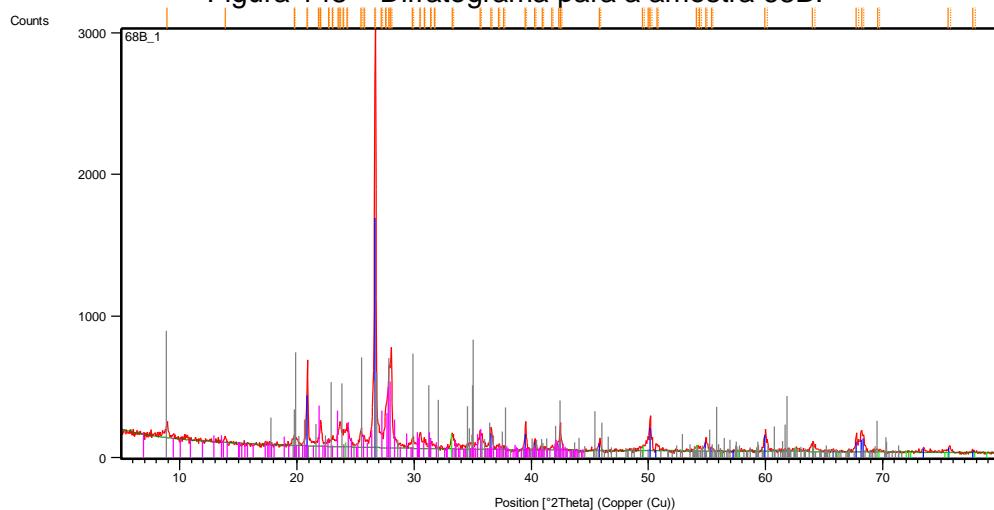
Ref. Code	Nome do composto	Identificação	Percentagem na amostra
01-079-1910	Silicon Oxide	SiO_2	42(1)
01-085-0987	Iron Oxide	Fe_2O_3	4,2(3)
01-073-0265	Calcium Aluminum Silicate	$\text{Ca}(\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8)$	45(2)
01-071-1540	Potassium Aluminum Silicate	$\text{K}(\text{AlSi}_3\text{O}_8)$	

Figura 147 – Difratograma para a amostra 71C.



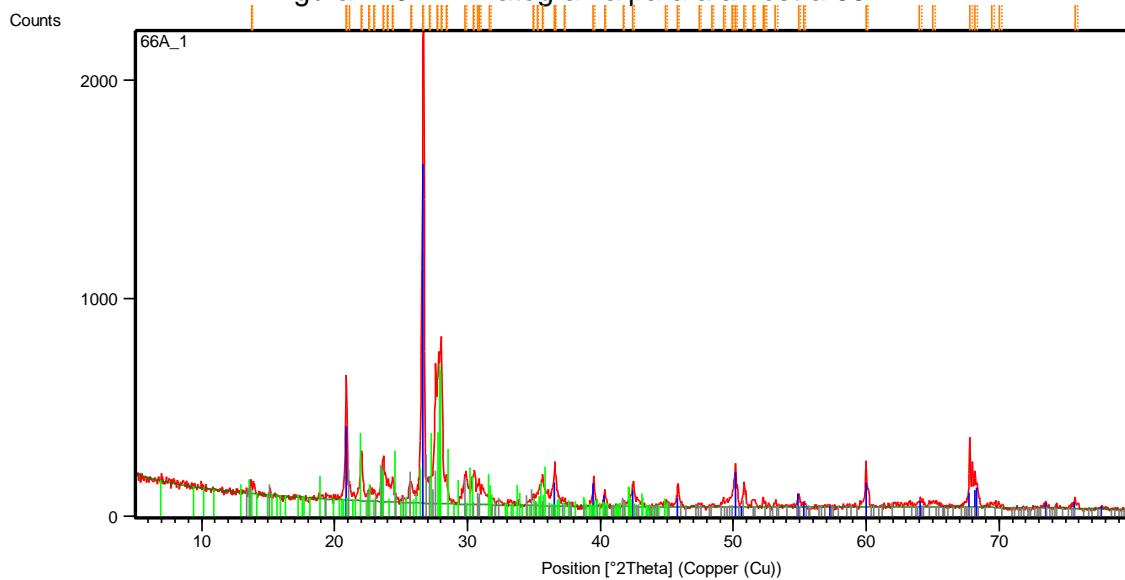
Ref. Code	Nome do composto	Identificação	Percentagem na amostra
01-085-0794	Silicon Oxide	SiO_2	29(2)
01-073-0264	Calcium Aluminum Silicate	$\text{Ca}(\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8)$	56(1)
01-084-0307	Iron Oxide	Fe_2O_3	2,0(2)
01-086-0438	Potassium Aluminum Silicate	$\text{K}(\text{AlSi}_3\text{O}_8)$	13(1)

Figura 148 – Difratograma para a amostra 68B.



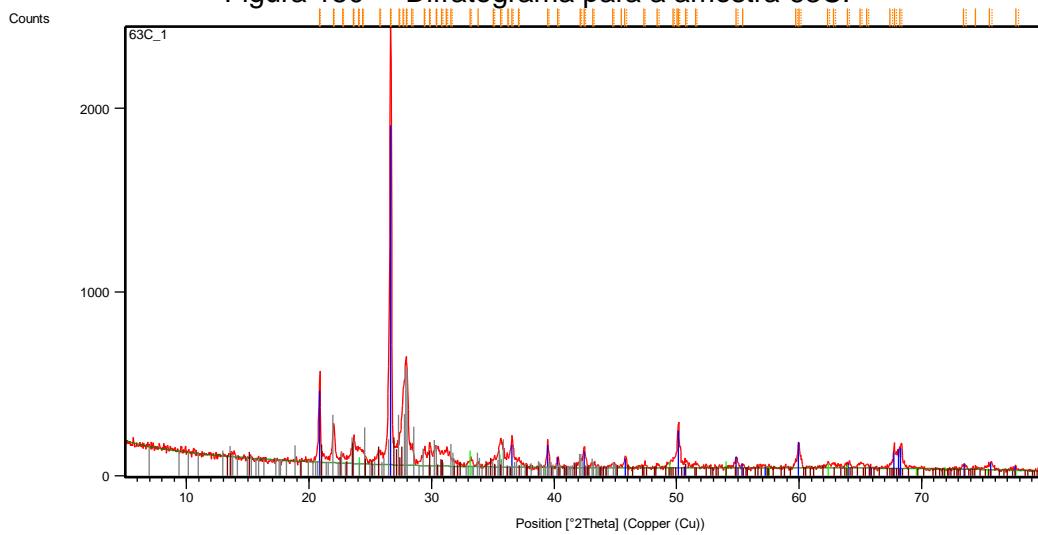
Ref. Code	Nome do composto	Identificação	Percentagem na amostra
01-075-0443	Silicon Oxide	SiO_2	33,9(4)
01-079-0007	Iron Oxide	Fe_2O_3	4,4(2)
96-900-9274	Muscovite-2M1	K4.00 Al11.48 Fe0.52 Si12.00 H8.00 O48.00	16(1)
01-073-0265	Calcium Aluminum Silicate	$\text{Ca}(\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8)$	33(1)
01-071-1540	Potassium Aluminum Silicate	$\text{K}(\text{AlSi}_3\text{O}_8)$	13(1)

Figura 149 – Difratograma para a amostra 66A.



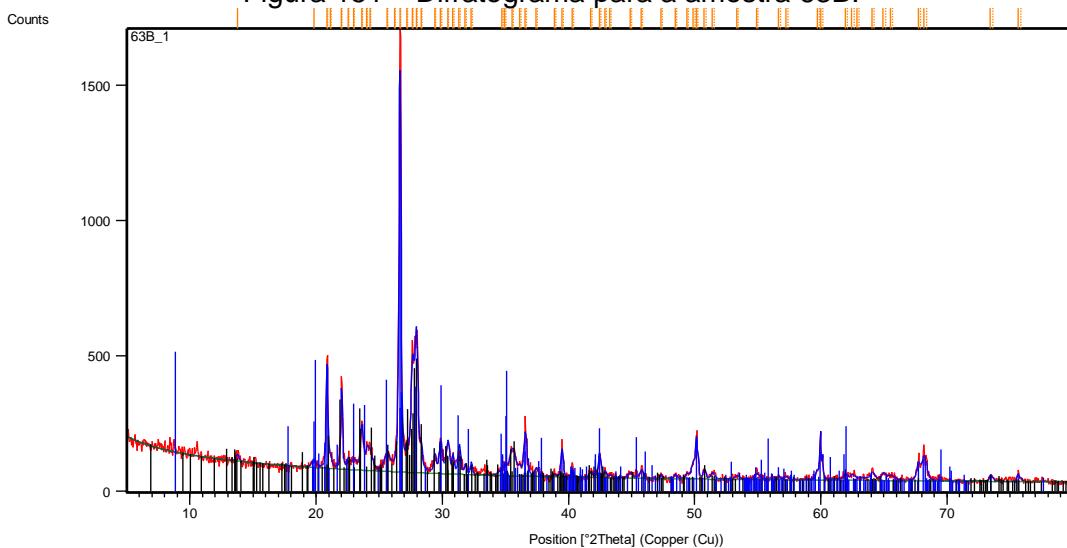
Ref. Code	Nome do composto	Identificação	Percentagem na amostra
01-075-0443	Silicon Oxide	SiO_2	32(1)
01-070-0287	Calcium Aluminum Silicate	$\text{Ca}(\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8)$	50(1)
01-075-1190	Potassium Aluminum Silicate	$\text{K}(\text{AlSi}_3\text{O}_8)$	19(1)

Figura 150 – Difratograma para a amostra 63C.



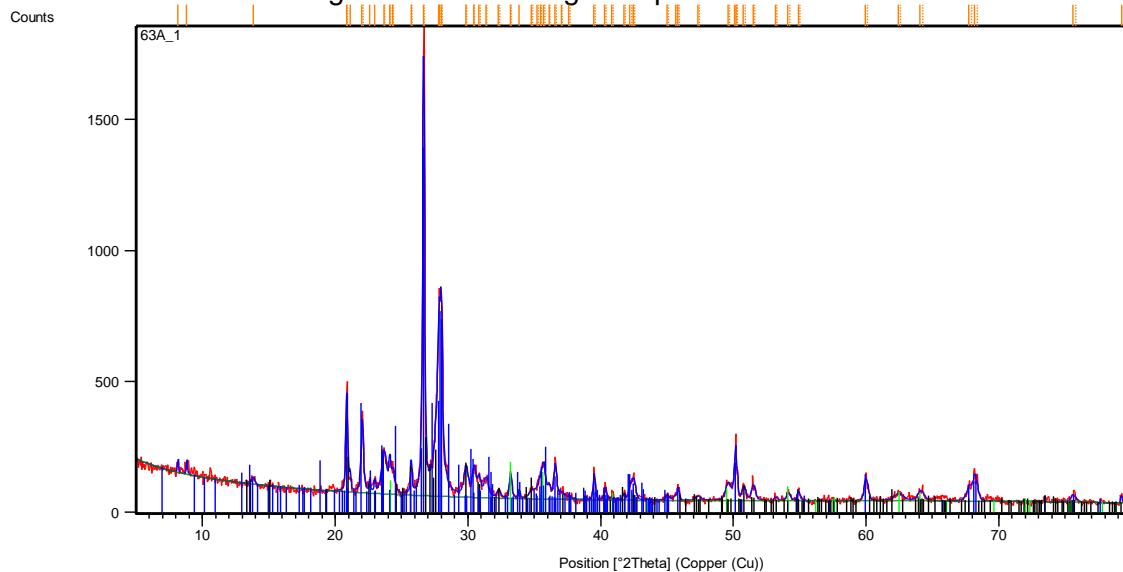
Ref. Code	Nome do composto	Identificação	Percentagem na amostra
01-079-1910	Silicon Oxide	SiO_2	42(2)
01-085-0599	Iron Oxide	Fe_2O_3	2,6(3)
01-070-0287	Calcium Aluminum Silicate	$\text{Ca}(\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8)$	49(1)
01-075-1190	Potassium Aluminum Silicate	$\text{K}(\text{AlSi}_3\text{O}_8)$	6(1)

Figura 151 – Difratograma para a amostra 63B.



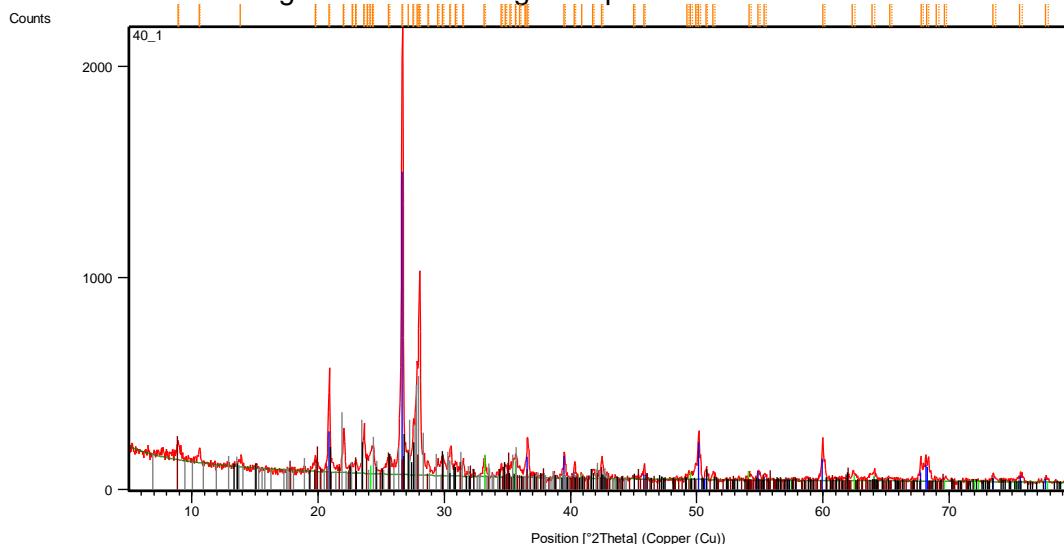
Ref. Code	Nome do composto	Identificação	Percentagem na amostra
01-079-1910	Silicon Oxide	SiO_2	28,6(5)
01-073-0265	Calcium Aluminum Silicate	$\text{Ca}(\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8)$	57(1)
01-086-0439	Potassium Aluminum Silicate	$\text{K}(\text{AlSi}_3\text{O}_8)$	9(1)
96-900-4412	Muscovite	$\text{Al7.72 Si15.09 K3.58}$ O48.00	5(1)

Figura 152 – Difratograma para a amostra 63A.



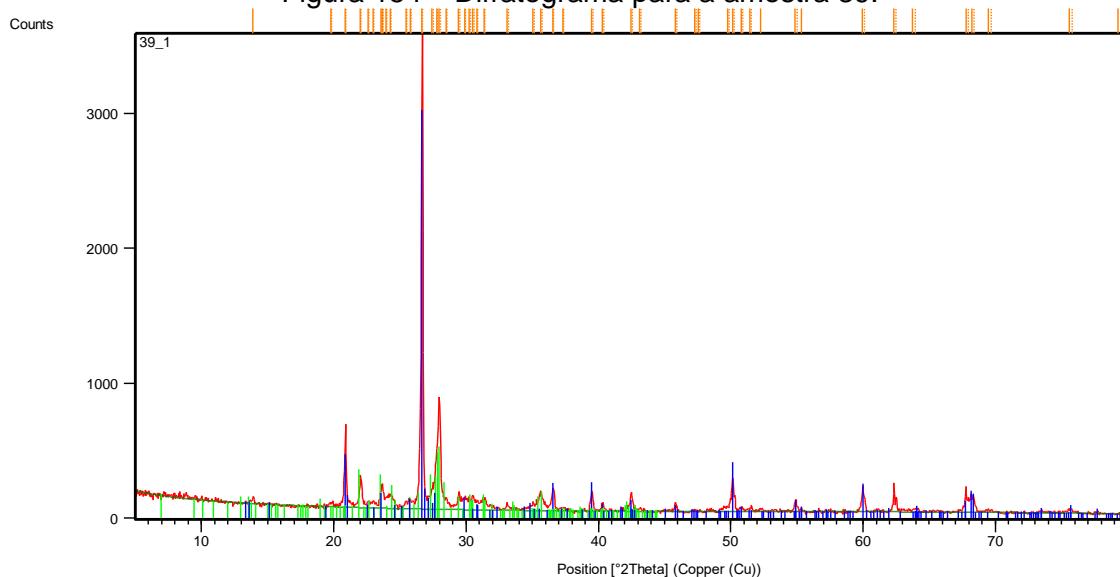
Ref. Code	Nome do composto	Identificação	Percentagem na amostra
01-079-1910	Silicon Oxide	SiO_2	31(1)
01-073-2234	Iron Oxide	Fe_2O_3	3,8(2)
01-086-0439	Potassium Aluminum Silicate	$\text{K}(\text{AlSi}_3\text{O}_8)$	10(1)
01-070-0287	Calcium Aluminum Silicate	$\text{Ca}(\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8)$	55(1)

Figura 153 – Difratograma para a amostra 40.



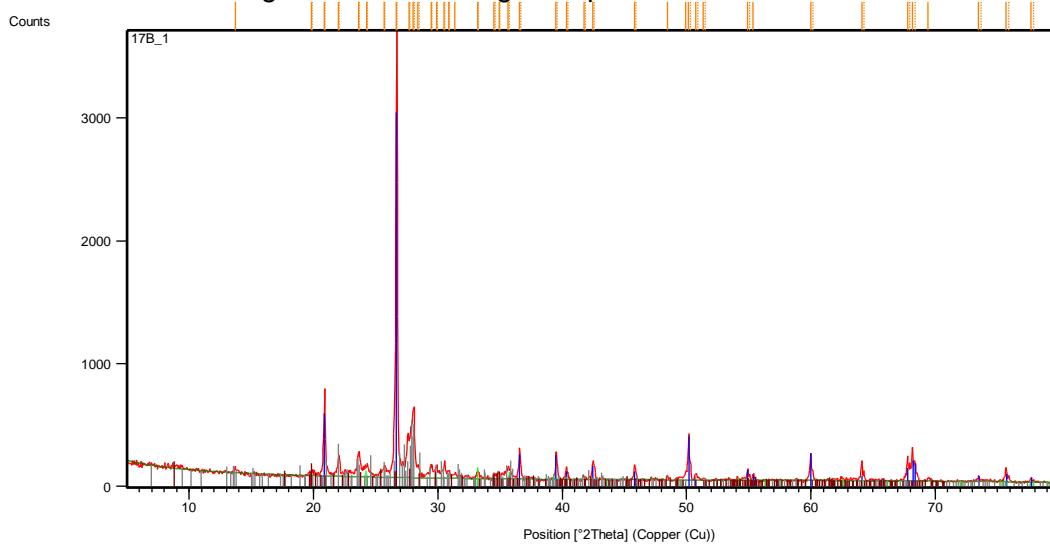
Ref. Code	Nome do composto	Identificação	Percentagem na amostra
01-085-0797	Silicon Oxide	SiO_2	28,4(4)
01-073-2234	Iron Oxide	Fe_2O_3	3,1(2)
01-086-0439	Potassium Aluminum Silicate	$\text{K}(\text{AlSi}_3\text{O}_8)$	12(1)
01-073-0265	Calcium Aluminum Silicate	$\text{Ca}(\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8)$	38(1)
96-900-4412	Muscovite	$\text{Al7.72 Si15.09 K3.58 O48.00}$	1/8(1)

Figura 154 – Difratograma para a amostra 39.



Ref. Code	Nome do composto	Identificação	Percentagem na amostra
01-085-0797	Silicon Oxide	SiO_2	38(1)
01-073-0265	Calcium Aluminum Silicate	$\text{Ca}(\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8)$	36(1)
01-086-0439	Potassium Aluminum Silicate	$\text{K}(\text{AlSi}_3\text{O}_8)$	27(2)

Figura 155 – Difratograma para a amostra 17B.



Ref. Code	Nome do composto	Identificação	Percentagem na amostra
01-085-0794	Silicon Oxide	SiO_2	47(2)
01-085-0987	Iron Oxide	Fe_2O_3	2,0(2)
01-075-1190	Potassium Aluminum Silicate	$\text{K}(\text{AlSi}_3\text{O}_8)$	13(1)
01-089-1460	Calcium Aluminum Silicate	$\text{Ca}(\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8)$	31(1)
96-900-9666	Illite	K4.00 Al16.00 Si8.00 O48.00	6(1)

APÊNDICE C - ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER

APÊNDICE C.1 – ESPECTROS DE FTIR DA PASTA CERÂMICA

C.1.1 – Espectros da pasta cerâmica dos fragmentos da Huaca Collud

Figura 156 – Espectro no infravermelho para as amostras 332, 262A, 256B e 256A.

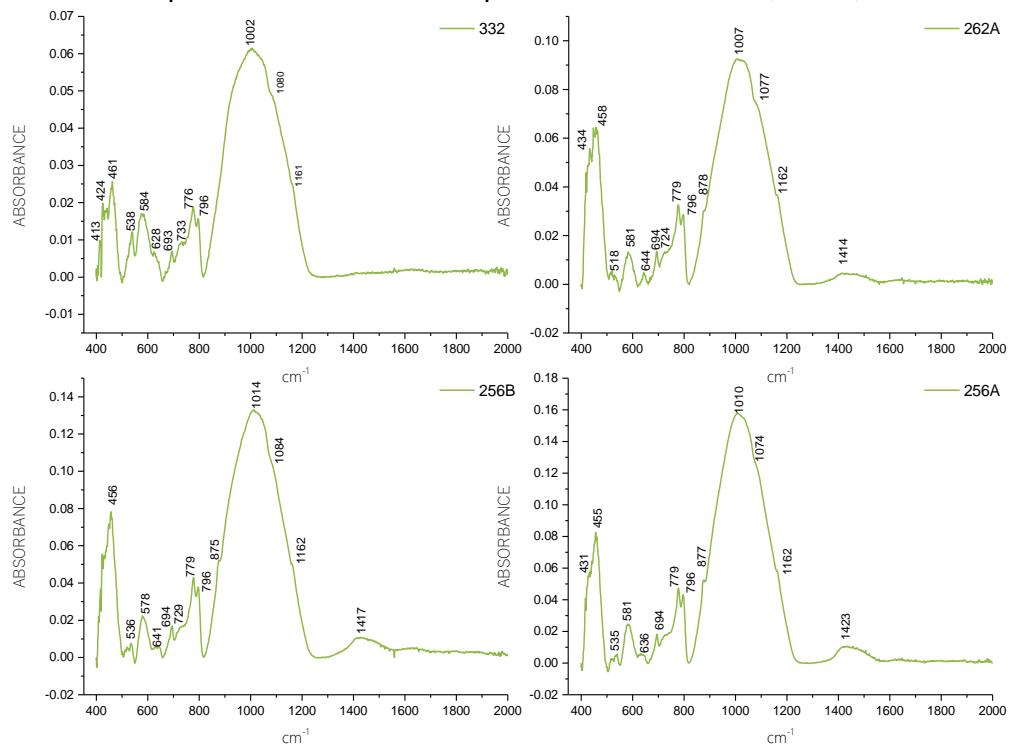


Figura 157 – Espectro no infravermelho para as amostras 252A, 252B, 252D E 252E.

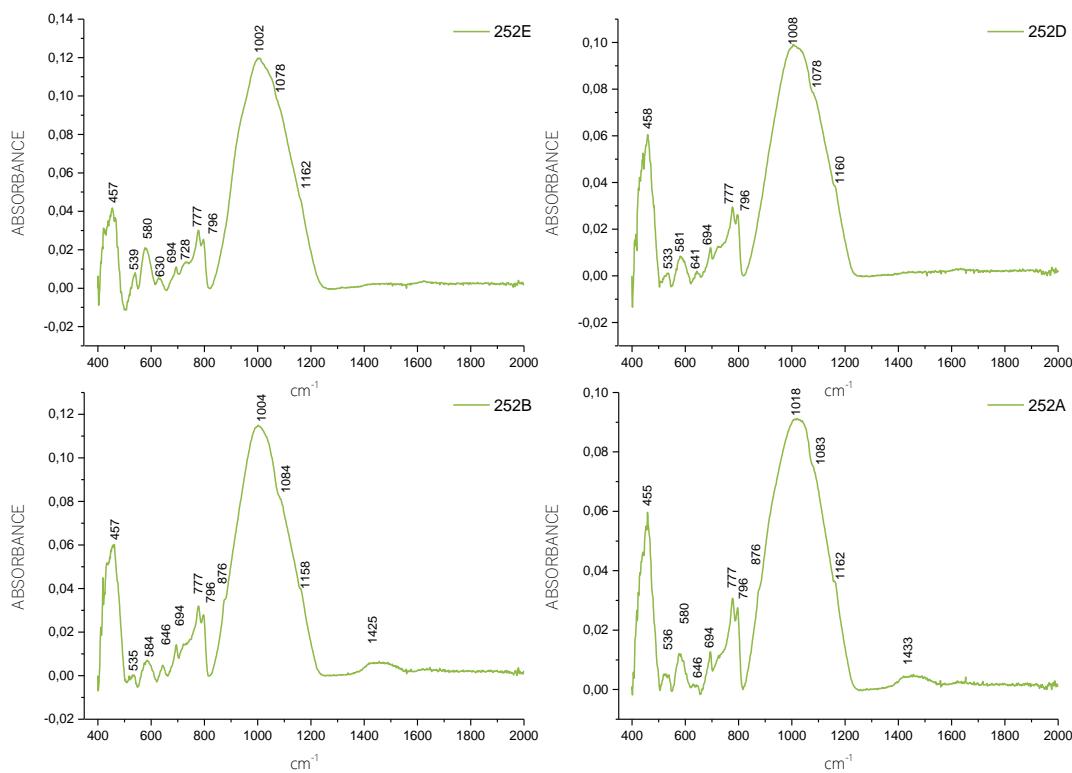


Figura 158 – Espectro no infravermelho para as amostras 248C, 248A, 242 e 238B.

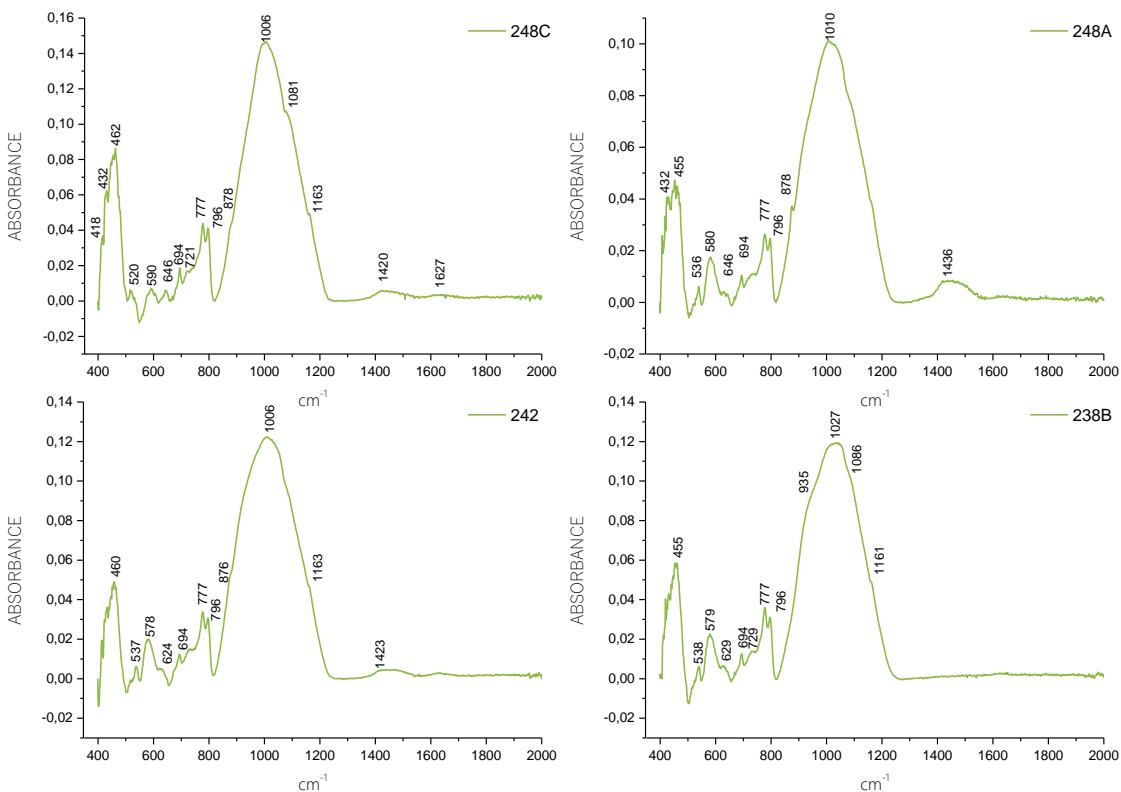


Figura 159 – Espectro no infravermelho para as amostras 229A, 226, 222F e 222D.

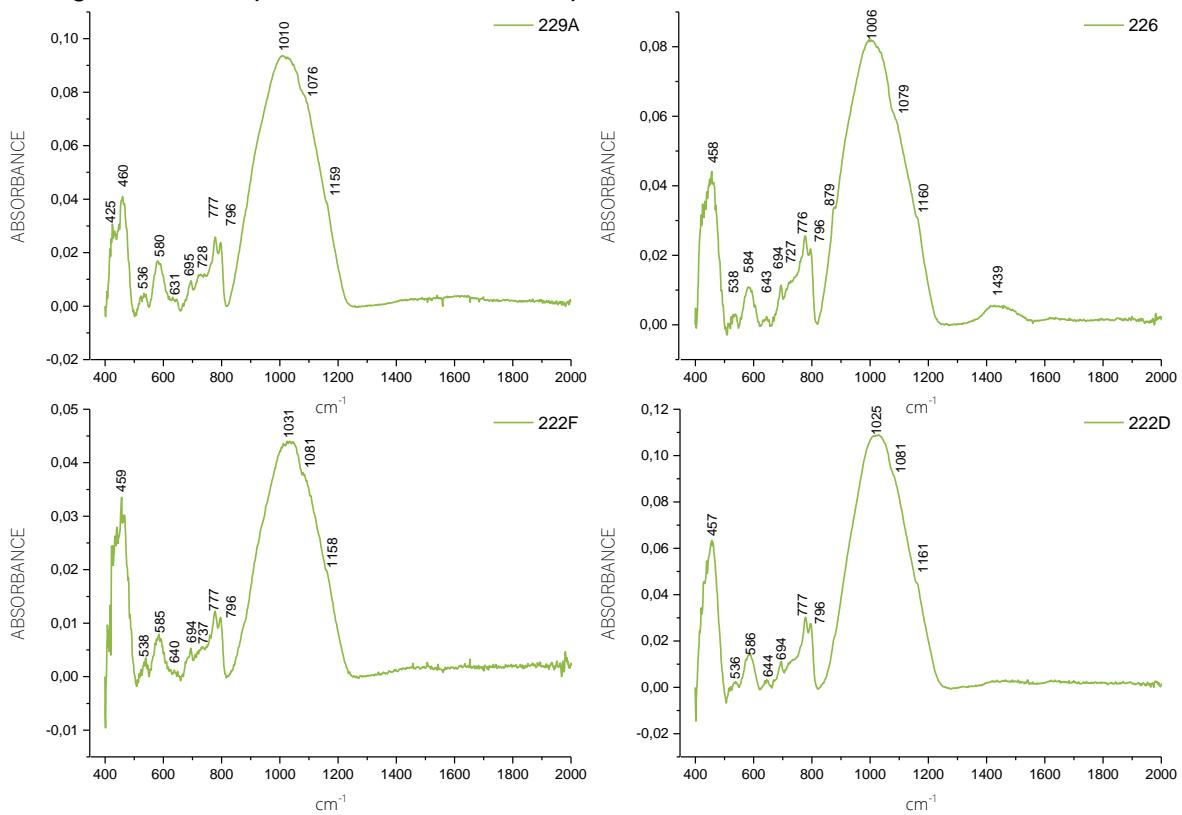


Figura 160 – Espectro no infravermelho para as amostras 222A, 222C, 216 e 215B.

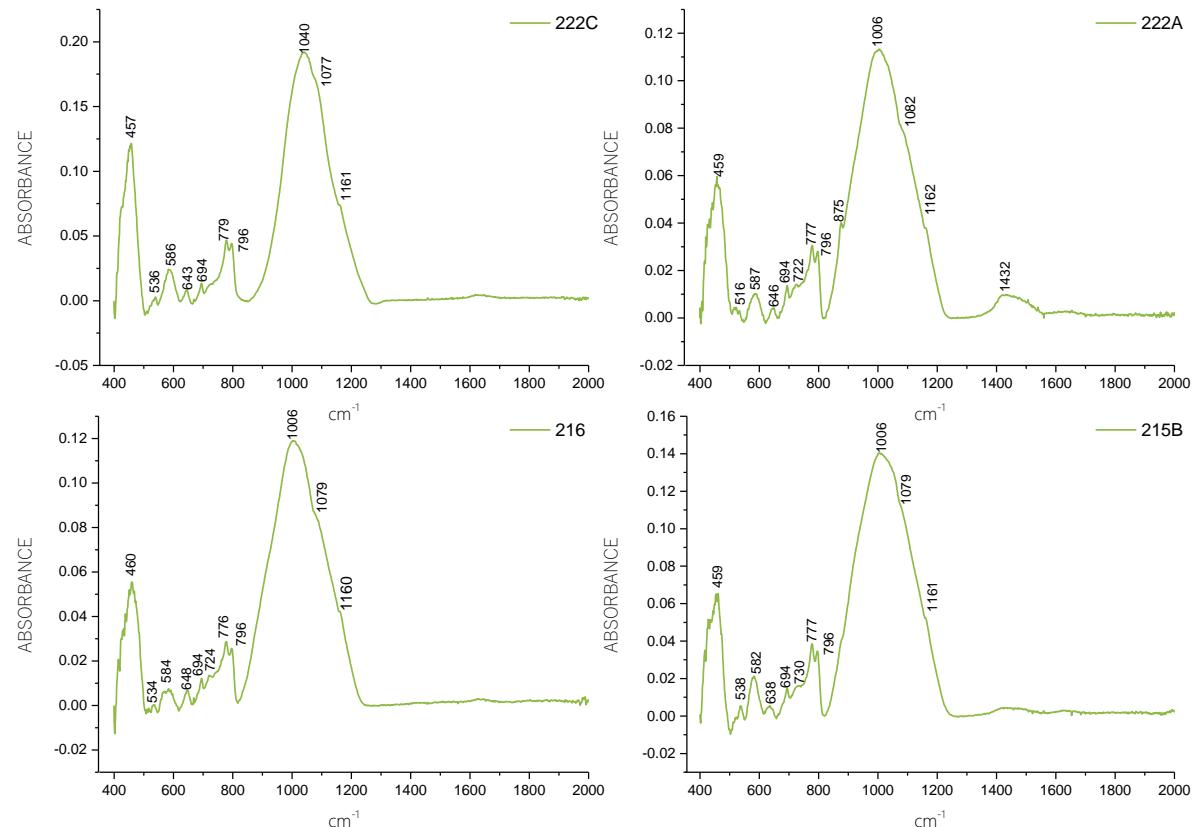
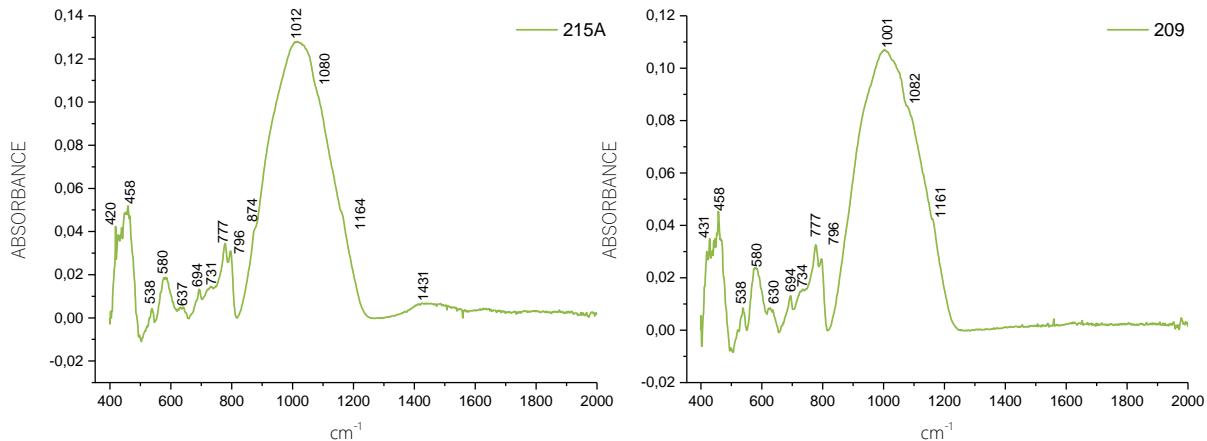


Figura 161 – Espectro no infravermelho para as amostras 215A e 209.



C.1.2 – Espectros da pasta cerâmica dos fragmentos da Huaca Zarpán

Figura 162 – Espectro no infravermelho para as amostras 106F, 106D, 106C e 82C.

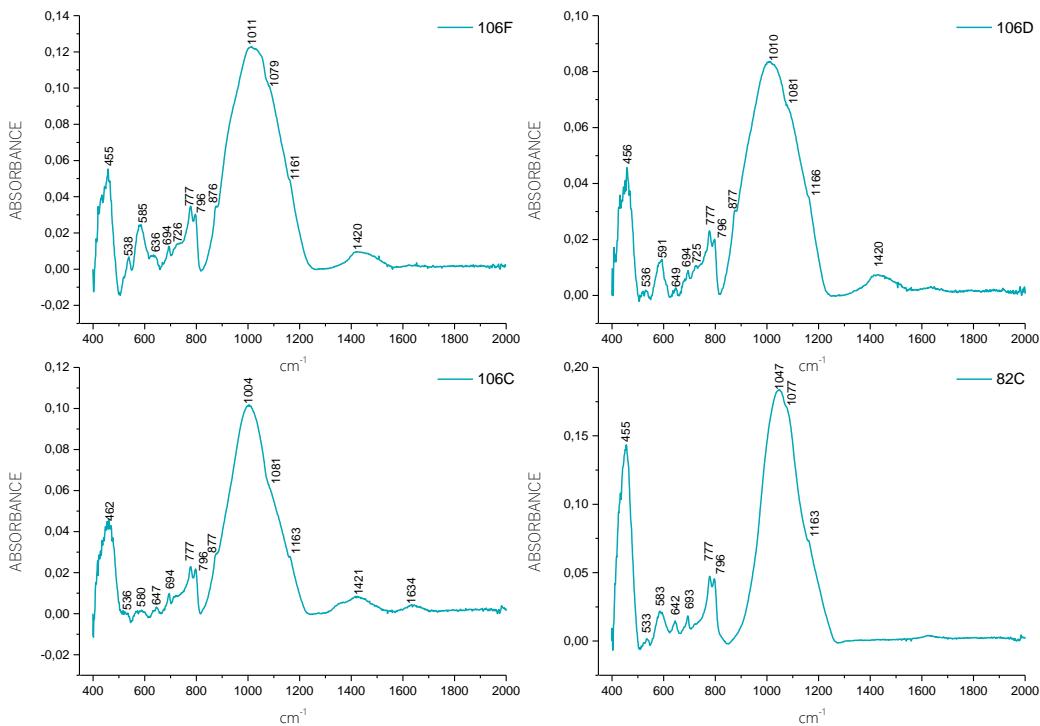


Figura 163 – Espectro no infravermelho para as amostras 82B, 82A, 77G e 77F.

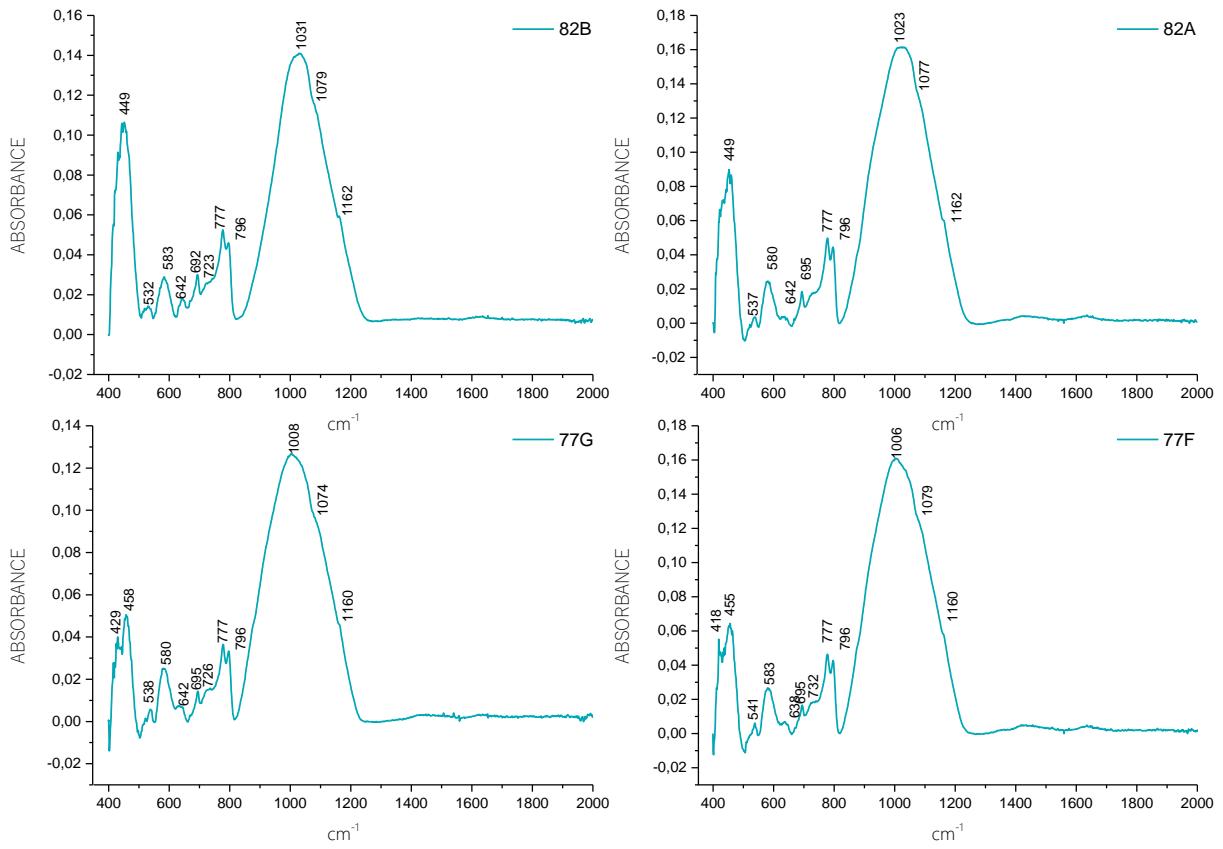


Figura 164 – Espectro no infravermelho para as amostras 65G, 65D, 77E e 77B.

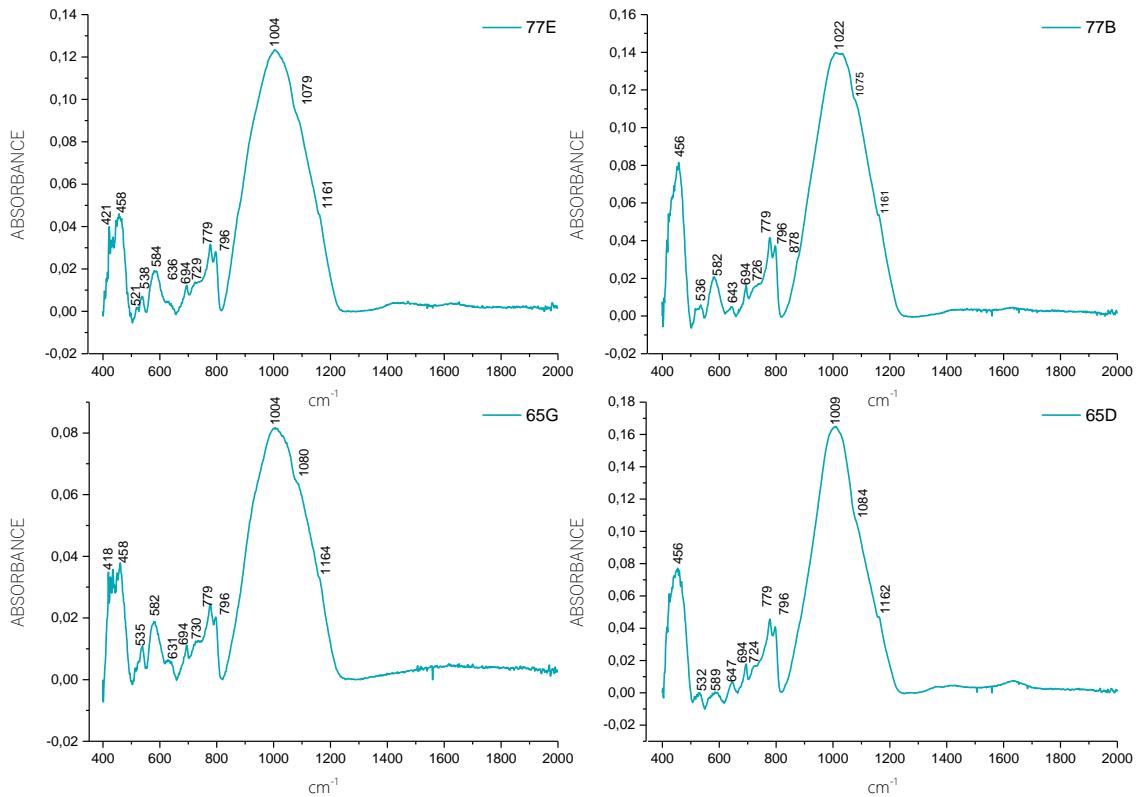


Figura 165 – Espectro no infravermelho para as amostras 28D, 28G, 65C e 65A.

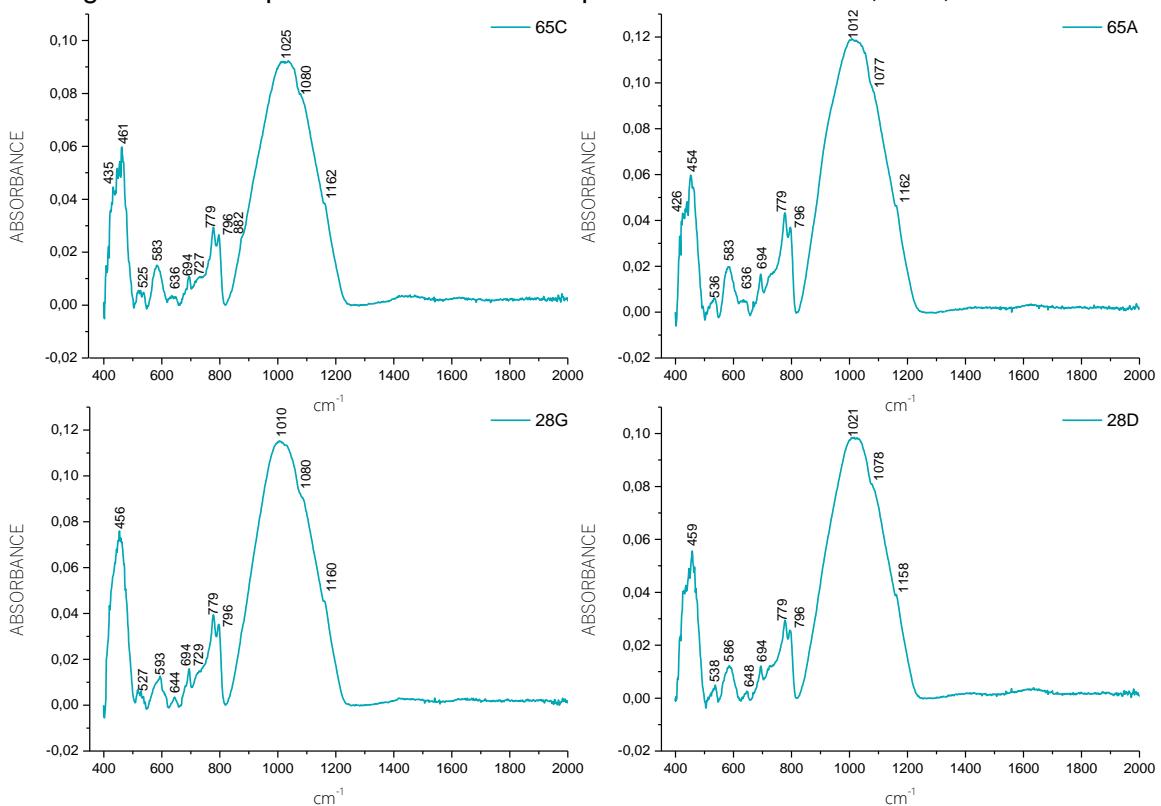
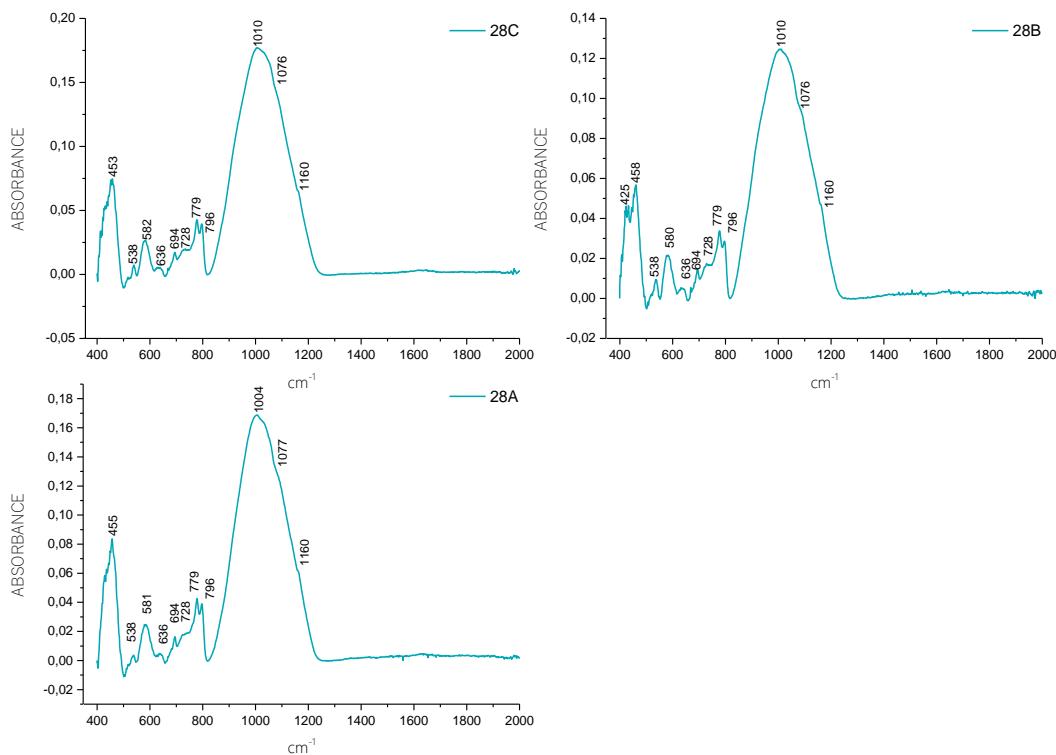


Figura 166 – Espectro no infravermelho para as amostras 28C, 28B e 28A.



C.1.3 – Espectros da pasta cerâmica dos fragmentos da Huaca Ventarrón

Figura 167 – Espectro no infravermelho para as amostras 71E, 71D, 71C e 71B.

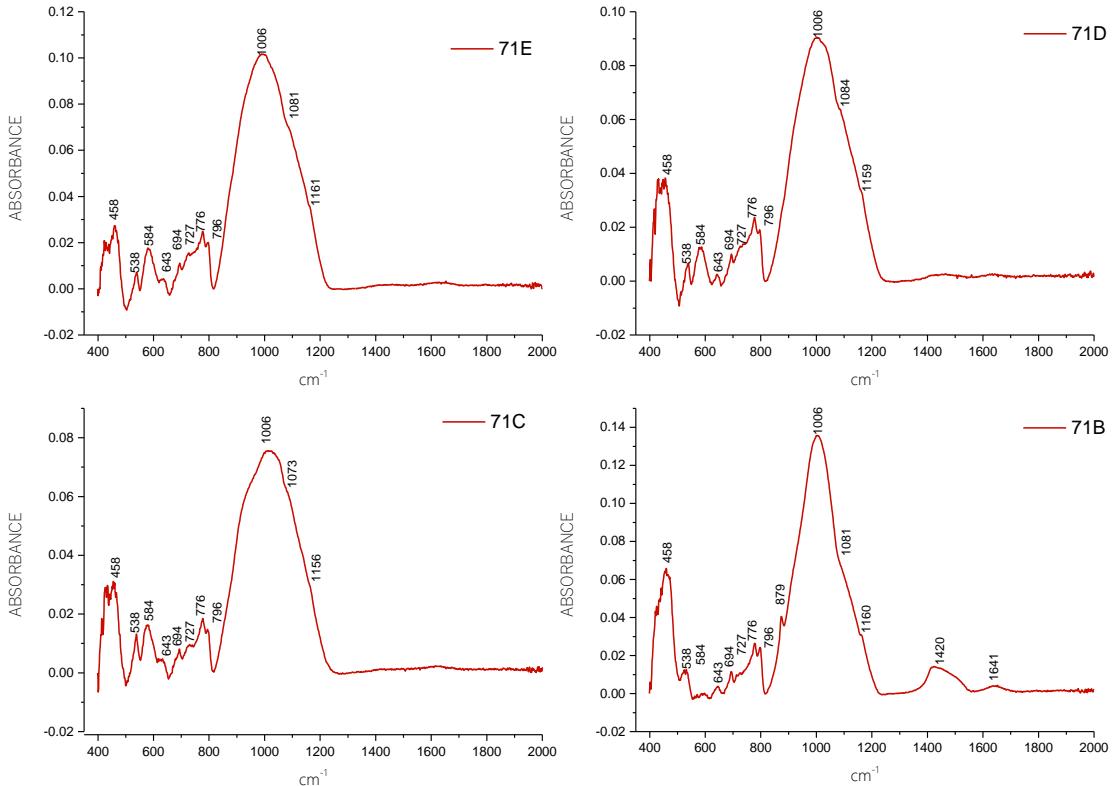


Figura 168 – Espectro no infravermelho para as amostras 71A, 68B, 66B e 66A.

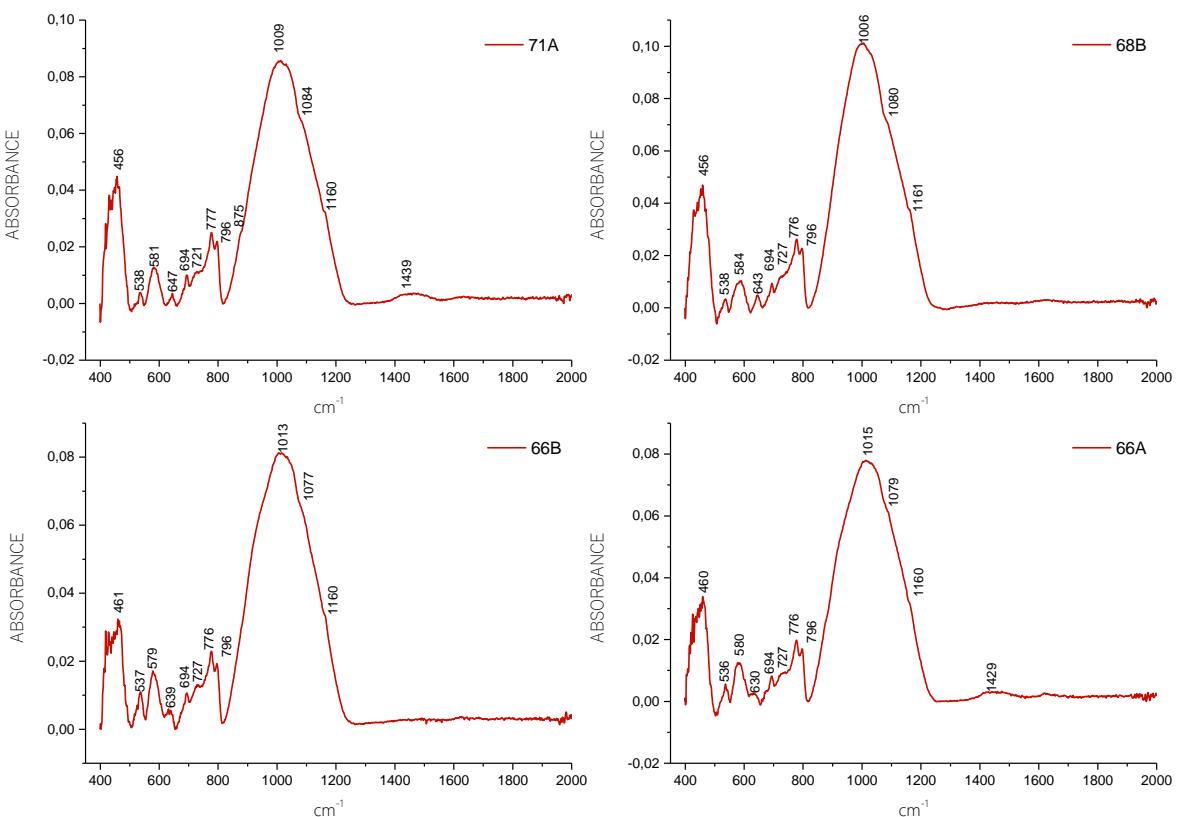


Figura 169 – Espectro no infravermelho para as amostras 63F, 63D, 63C e 63B.

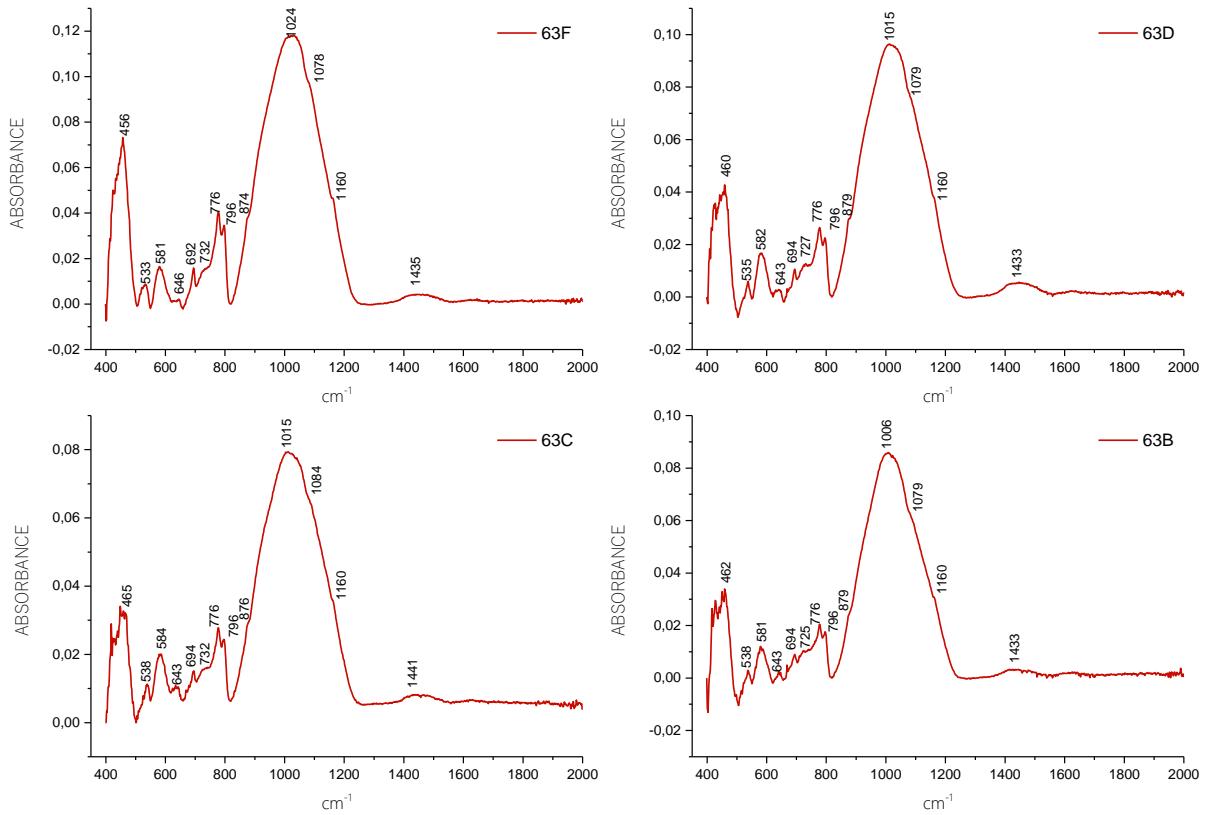


Figura 170 – Espectro no infravermelho para as amostras 63A, 47C, 47B e 46A.

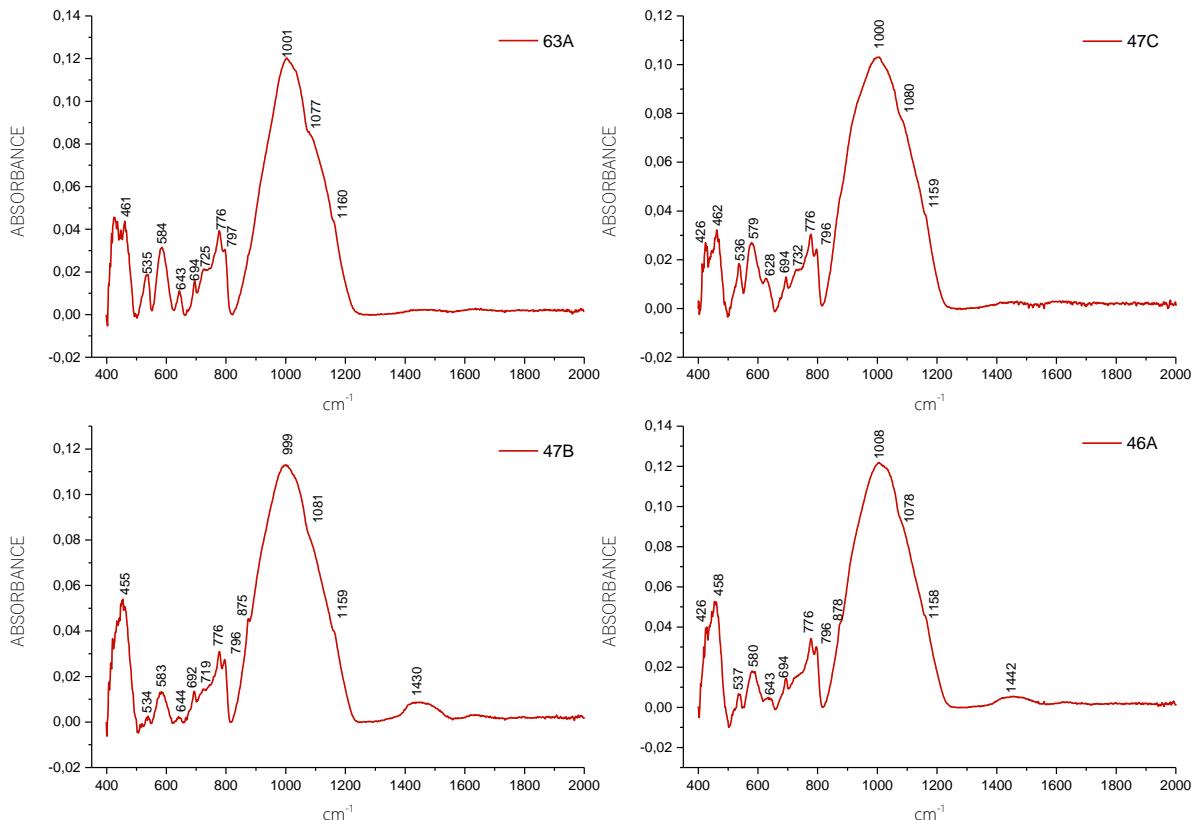


Figura 171 – Espectro no infravermelho para as amostras 41, 40, 39 e 17B.

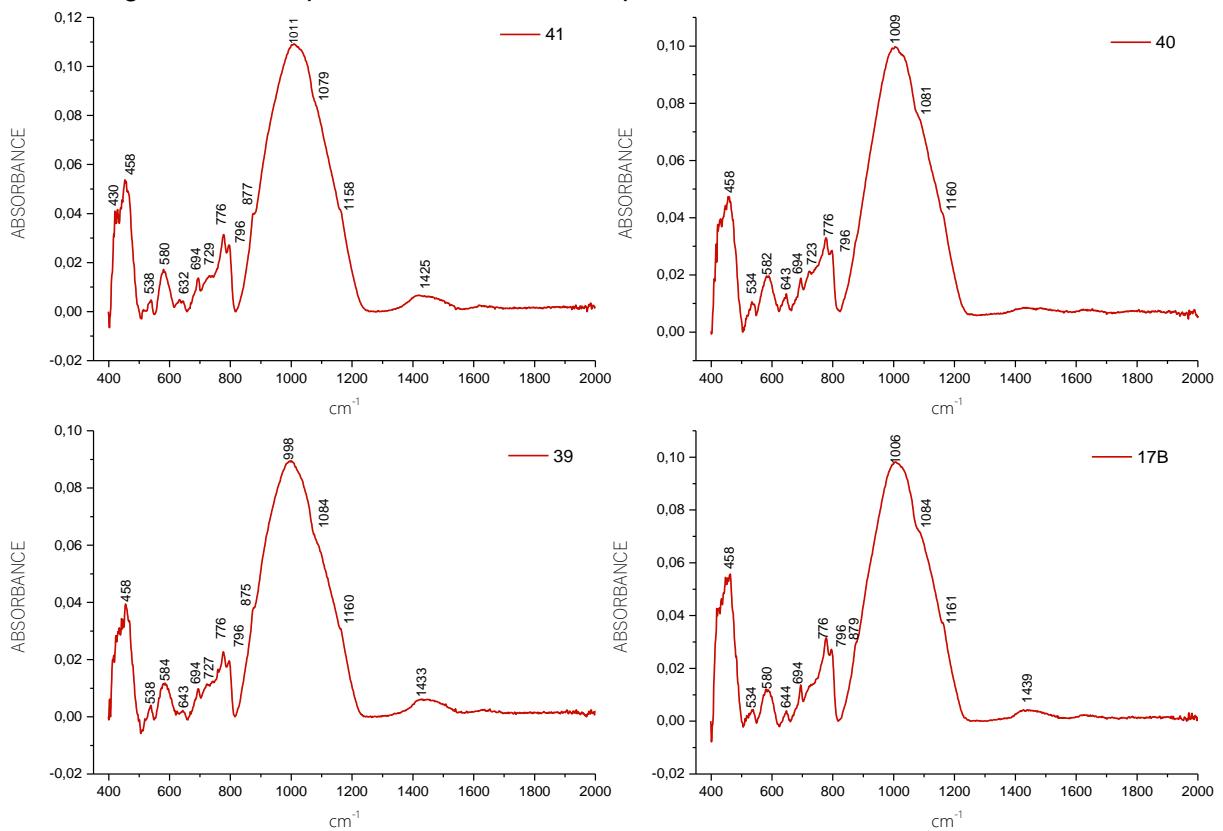
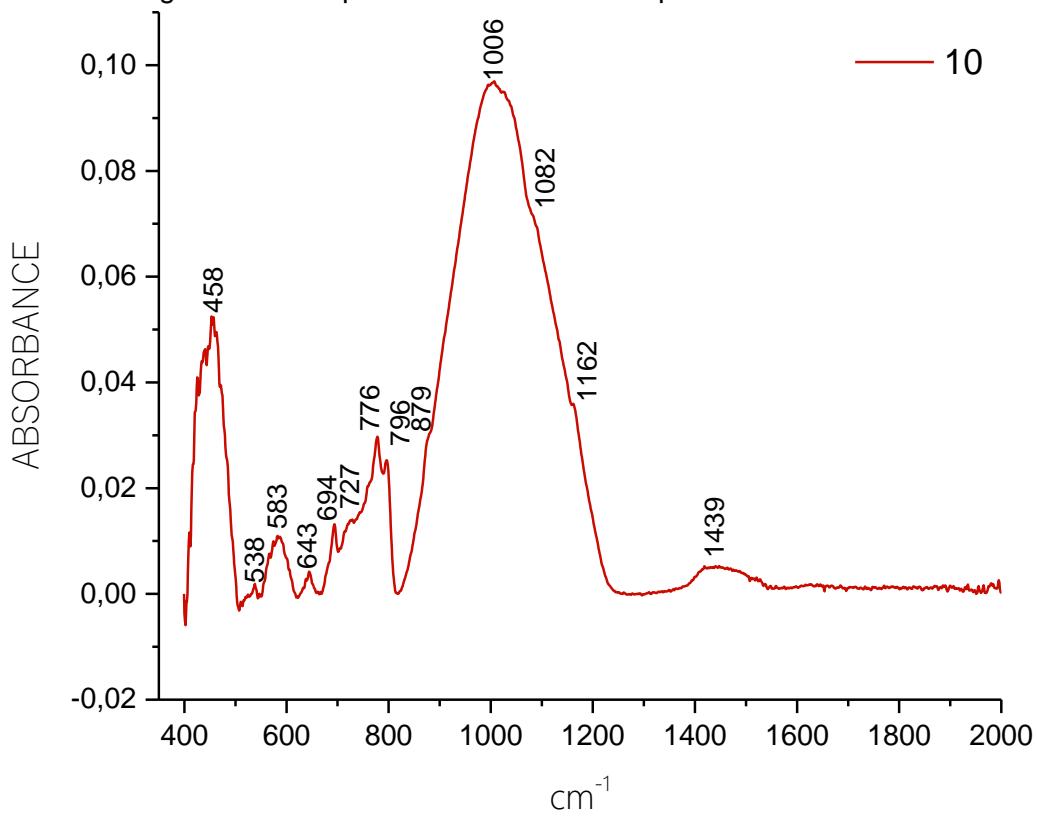


Figura 172 – Espectro no infravermelho para a amostra 10.



C.1.4 – Espectros da pasta cerâmica dos fragmentos de Arenal

Figura 173 – Espectro no infravermelho para as amostras 548A, 539C, 539A, 534B.

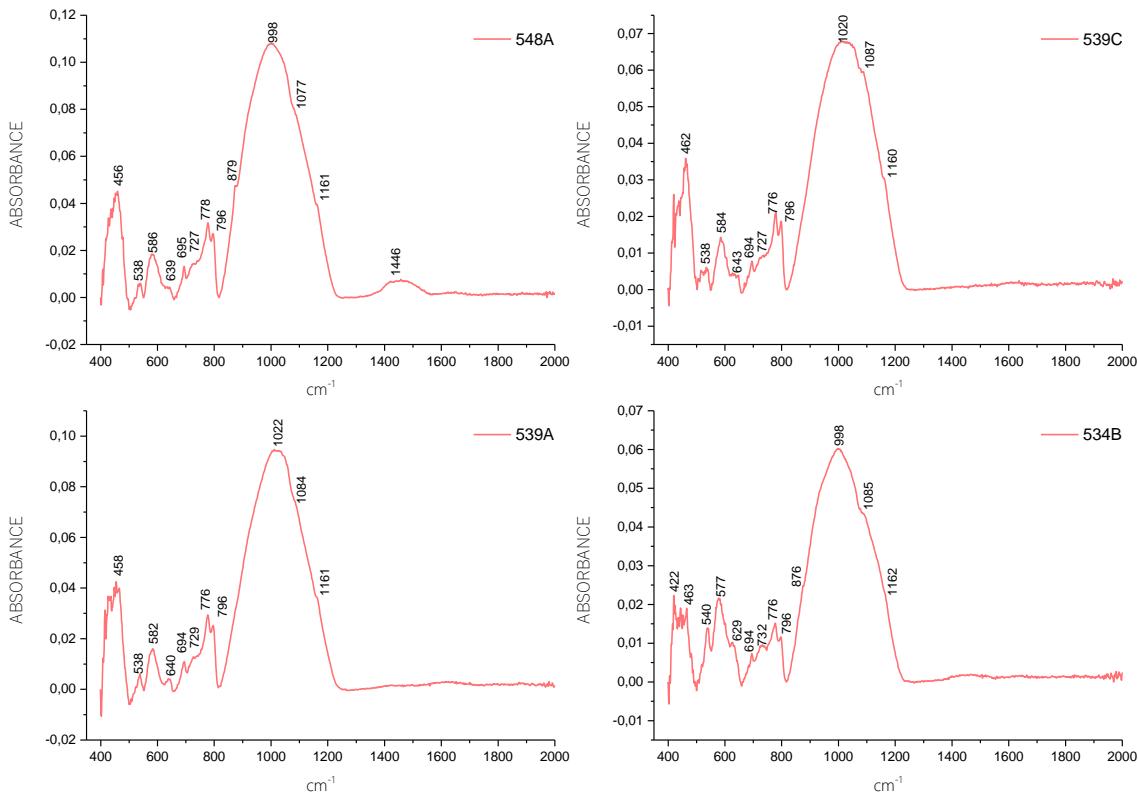


Figura 174 – Espectro no infravermelho para as amostras 534A, 528A, 524 e 523B.

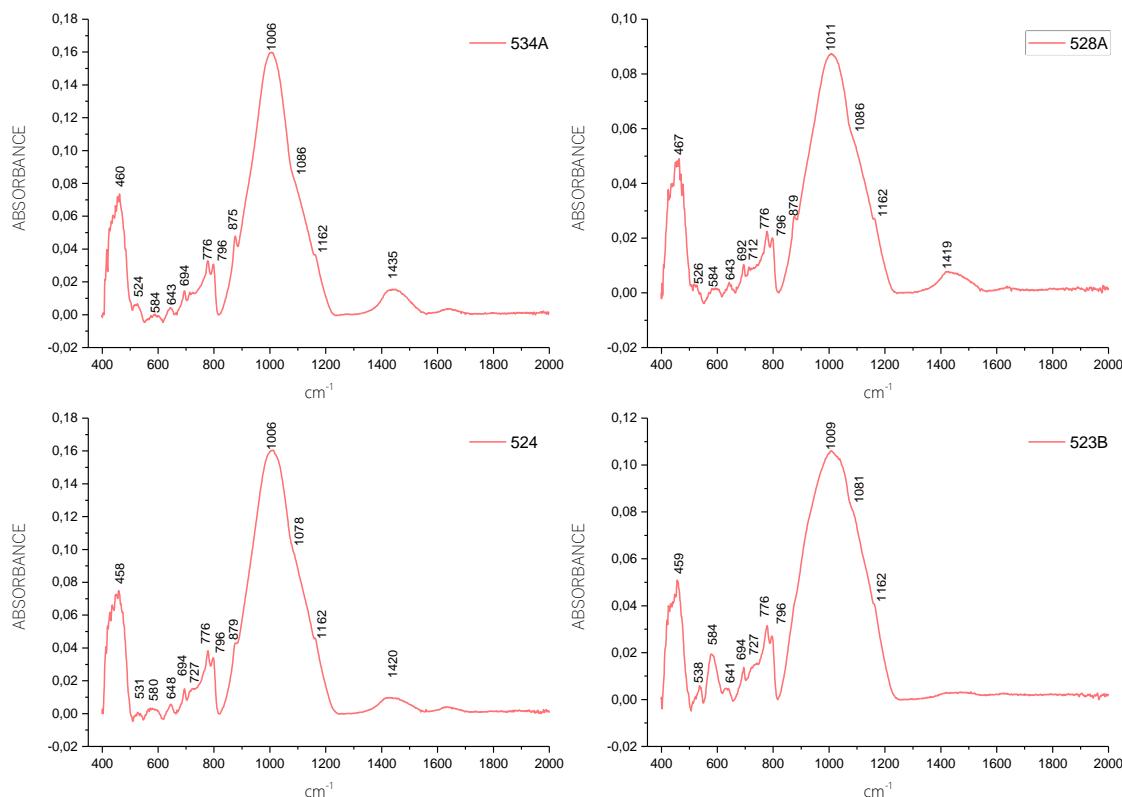


Figura 175 – Espectro no infravermelho para as amostras 515, 514, 504B e 504A.

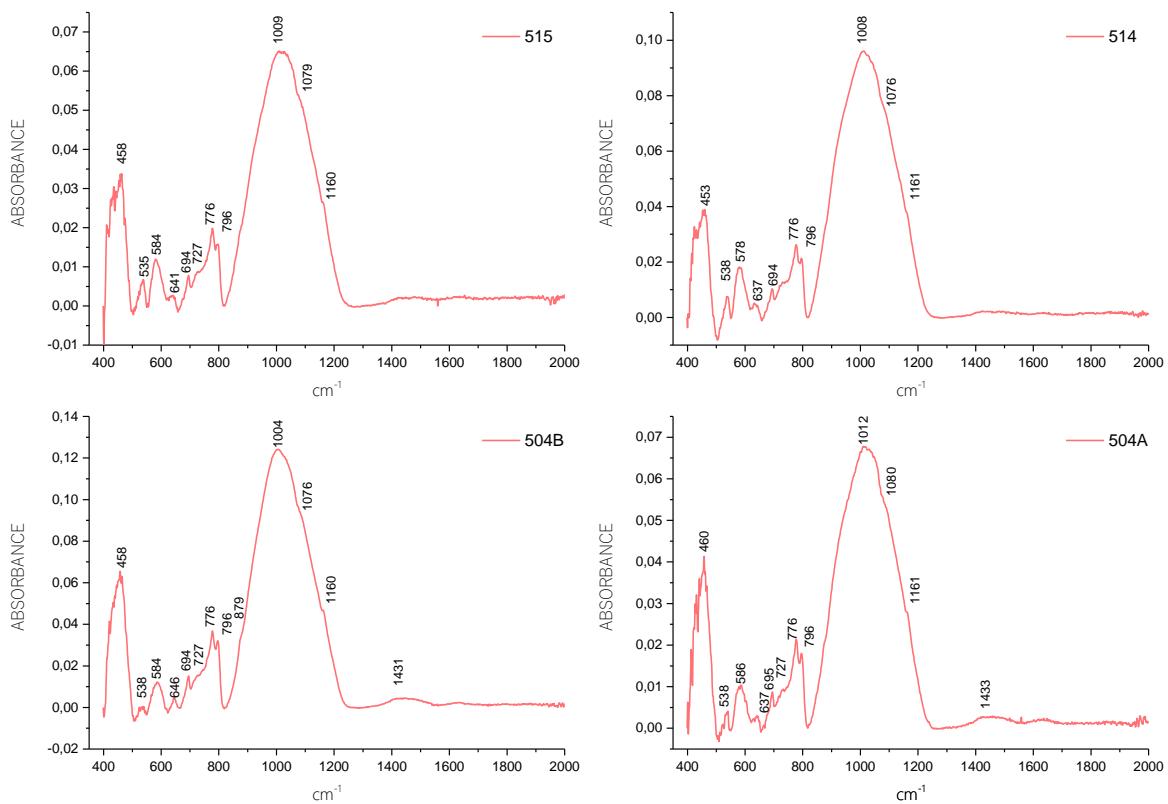


Figura 176 – Espectro no infravermelho para as amostras 321, 329P, 319M, 319K.

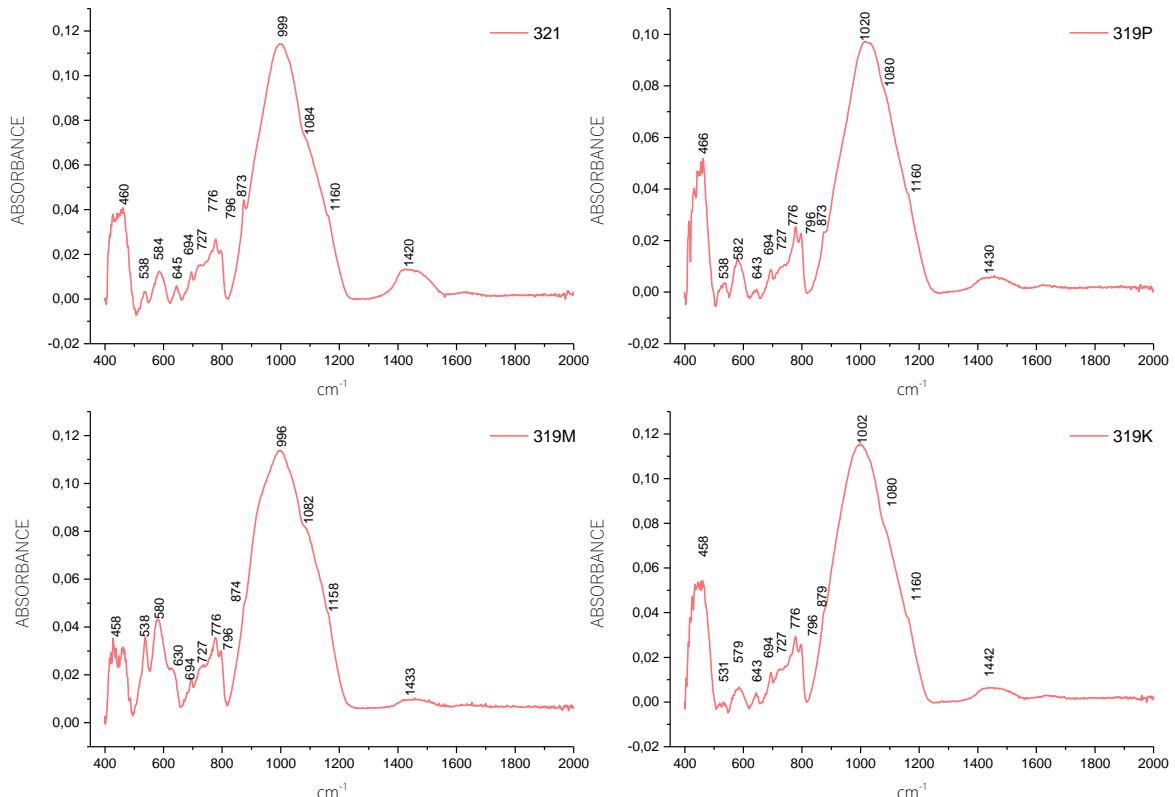


Figura 177 – Espectro no infravermelho para as amostras 319I, 319H, 319F e 319E.

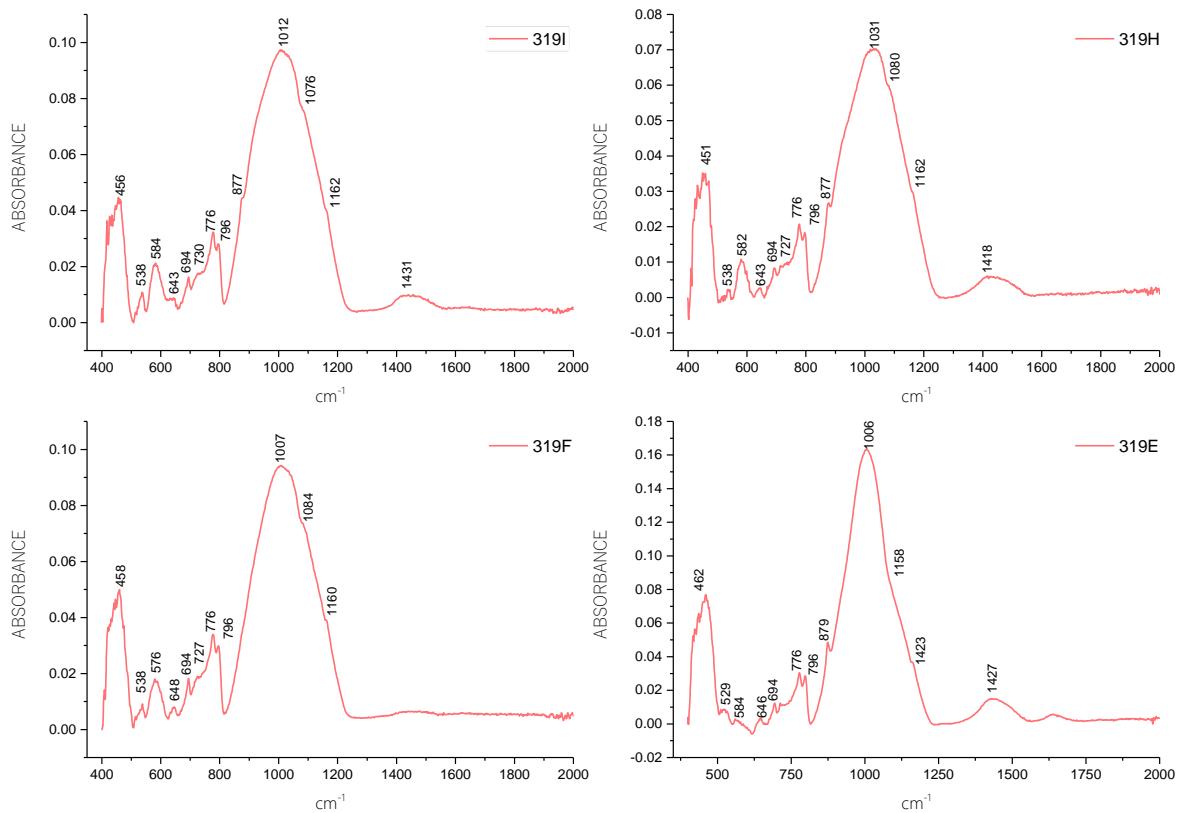


Figura 178 – Espectro no infravermelho para as amostras 319C, 319B, 319A e 299.

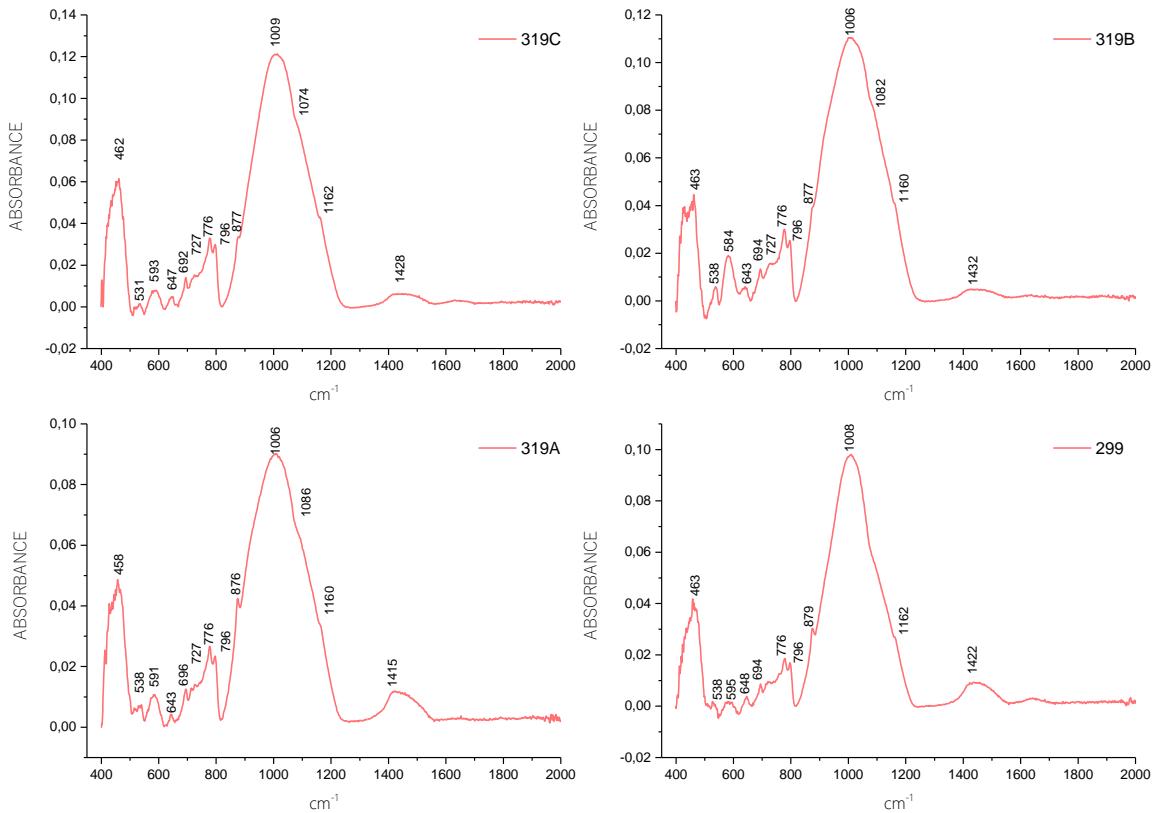
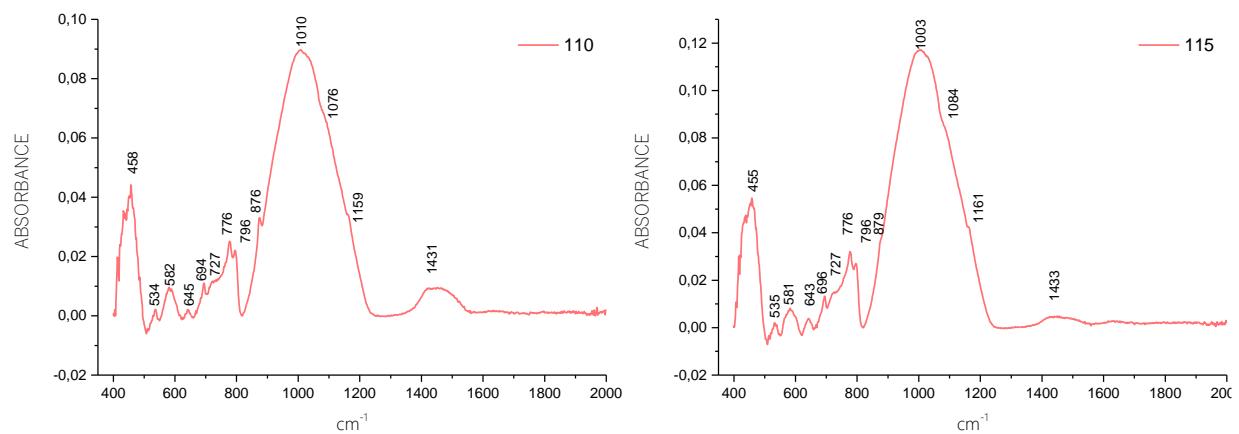


Figura 179 – Espectro no infravermelho para as amostras 115 e 110.



APÊNDICE C.2 – TABELA COM AS FREQUÊNCIAS CARACTERÍSTICAS DAS ARGILAS QUEIMADAS

Tabela 22 – Frequências características para as argilas queimadas, onde I – ilita; MS – meta-esmectita e MK – metacaulinita.

Sítio / Amostra	I + MS	MK	MS	Sítio / Amostra	I + MS	MK	MS	Sítio / Amostra	I + MS	MK	MS	Sítio / Amostra	I + MS	MK	MS				
Huaca Collud	332	1002	1080	1161	Huaca Zarpán	106D	1004	1081	1163	Arenal	534B	998	1085	1162	Huaca Ventarrón	115	1003	1084	1161
	262A	1007	1077	1162		106C	1010	1081	1166		534A	1006	1088	1162		71E	1006	1081	1161
	256B	1014	1084	1162		106F	1011	1079	1161		528A	1011	1086	1162		71D	1006	1084	1159
	256A	1010	1074	1162		82C	1047	1077	1163		524	1006	1078	1162		71C	1006	1073	1156
	252E	1002	1078	1162		82B	1031	1079	1162		523B	1009	1081	1162		71B	1006	1081	1160
	252D	1008	1078	1160		82A	1023	1077	1162		515	1009	1079	1160		71A	1009	1084	1160
	252B	1004	1084	1158		77G	1008	1074	1160		514	1008	1076	1161		68B	1006	1080	1161
	252A	1018	1083	1162		77F	1006	1079	1160		504B	1004	1076	1160		66B	1013	1077	1160
	248C	1006	1081	1163		77E	1004	1079	1161		504A	1012	1080	1161		66A	1015	1079	1160
	248A	1010	1079	1159		77B	1022	1075	1161		321	999	1084	1160		63F	1024	1078	1160
	242	1006	1081	1163		65G	1004	1080	1164		319P	1020	1080	1160		63D	1015	1079	1160
	238B	1027	1086	1161		65D	1009	1084	1162		319M	996	1082	1158		63C	1015	1084	1160
	229A	1010	1076	1159		65C	1025	1080	1162		319K	1002	1080	1160		63B	1006	1079	1160
	226	1006	1079	1160		65A	1012	1077	1162		319I	1012	1076	1162		63A	1001	1077	1160
	222F	1031	1081	1158		28G	1010	1080	1160		319H	1031	1080	1162		47C	1000	1080	1159
	222D	1025	1081	1161		28D	1021	1078	1158		319F	1007	1084	1160		47B	999	1081	1159
	222C	1040	1077	1161		28C	1010	1076	1160		319E	1006		1159		46A	1008	1078	1158
	222A	1006	1082	1162		28B	1010	1076	1160		319C	1009	1074	1162		41	1011	1079	1158
	216	1006	1079	1160		28A	1004	1077	1160		319B	1006	1082	1160		40	1009	1081	1161
	215B	1006	1079	1161	Arenal	548A	998	1077	1161		319A	1006	1086	1160		39	998	1084	1160
	215A	1012	1080	1164		539C	1020	1087	1160		299	1008		1662		17B	1006	1084	1161
	209	1001	1082	1161		539A	1022	1084	1161		110	1010	1076	1159		10	1006	1082	1162

APÊNDICE C.3 – PCA COM OS ESPECTROS DE FTIR E SUAS DERIVADAS

Figura 180 – Scores e Loadings da PCA realizados com os espectros na faixa de 800 cm⁻¹ a 400 cm⁻¹. A análise dos Loadings mostra que as três primeiras componentes principais explicam 97,52% da variância observada. O – ortoclásio; Q – quartzo; M – muscovita; An – anortita e AIO – contribuição de diferentes bandas vibracionais.

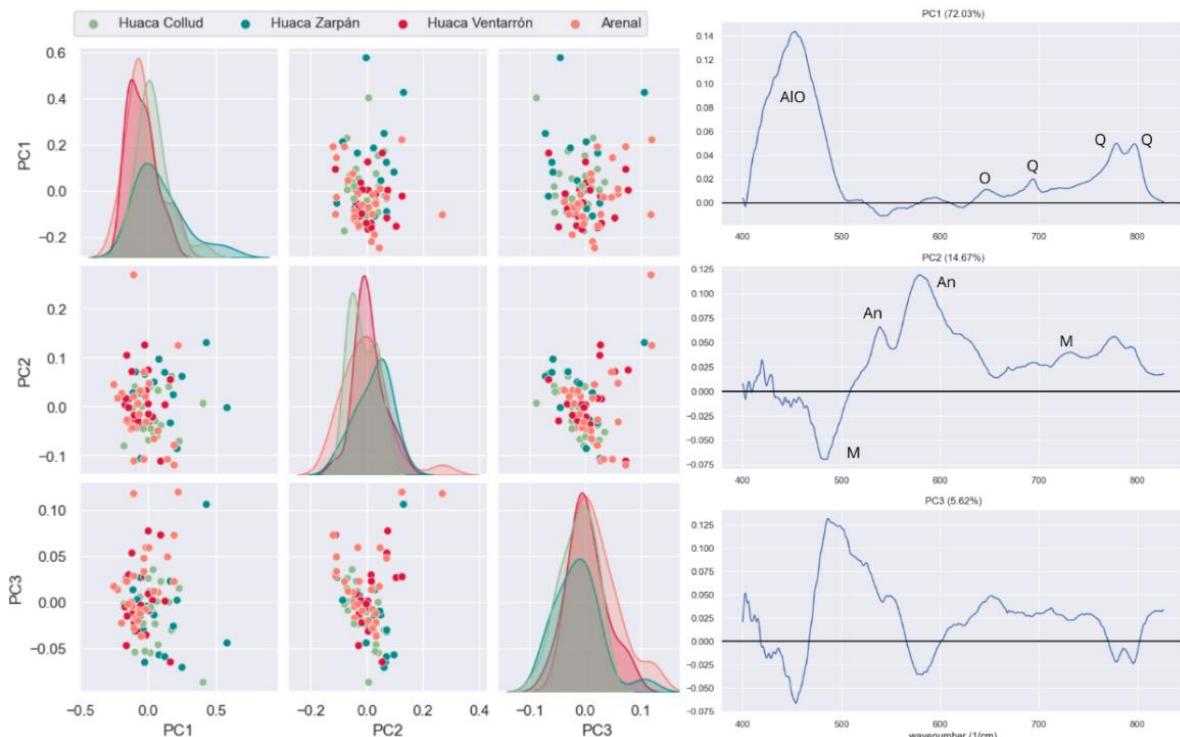


Figura 181 – Scores e Loadings da PCA realizados com a segunda derivada dos espectros na faixa de 1250 cm⁻¹ a 400 cm⁻¹. A análise dos Loadings mostra que as três primeiras componentes principais explicam 38,62% da variância observada. Ge – gehlenita; O – ortoclásio e I – ilita.

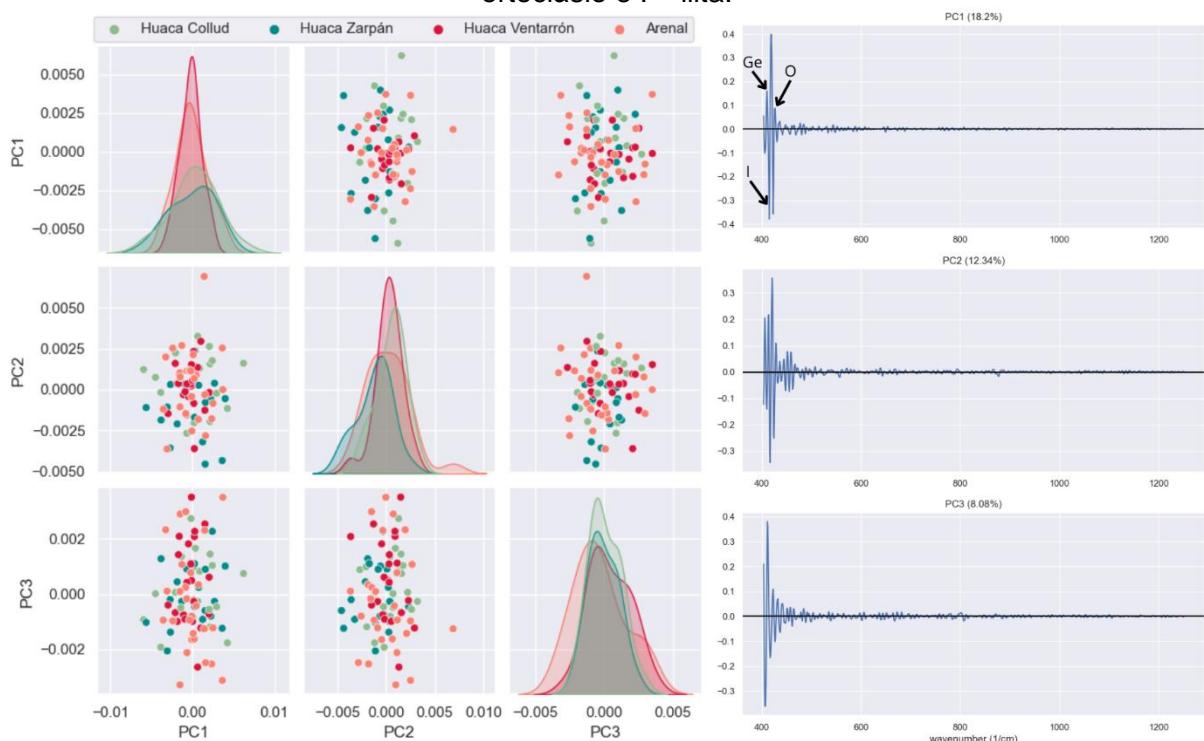
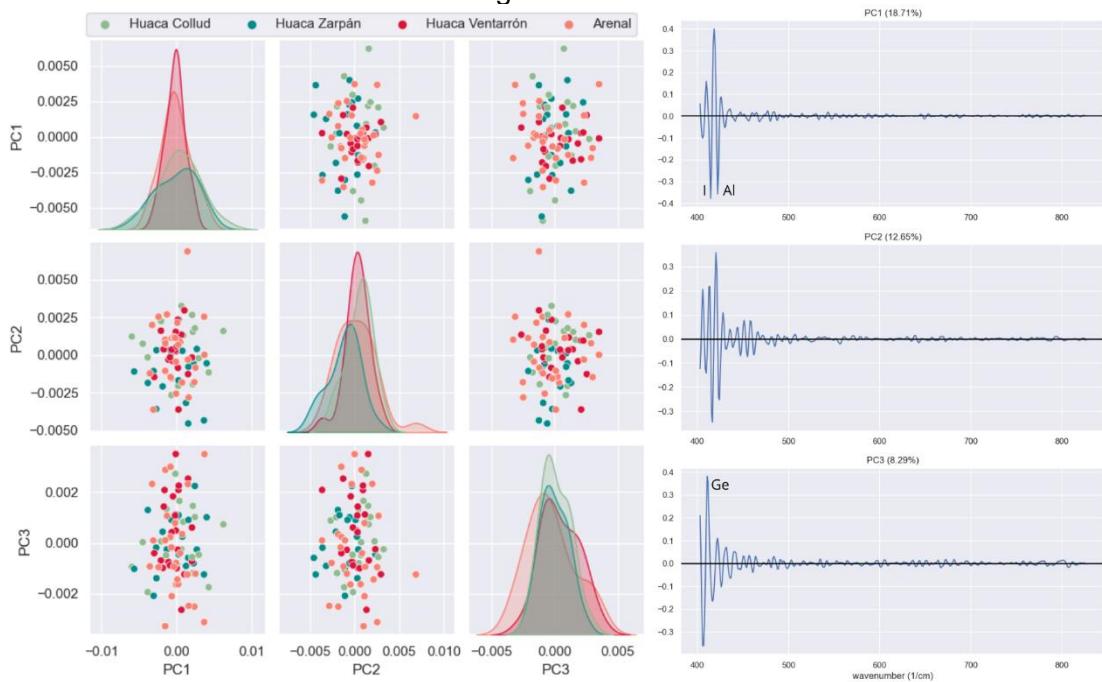


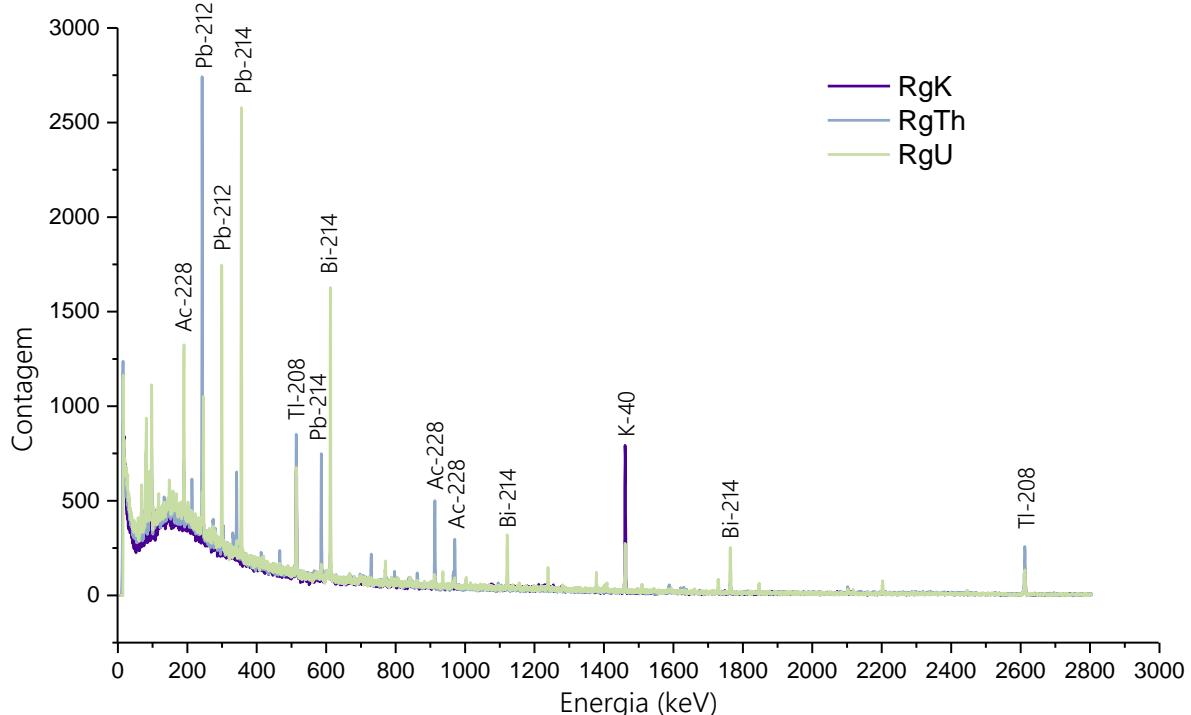
Figura 182 – Scores e Loadings da PCA realizados com a segunda derivada dos espectros na faixa de 800 cm^{-1} a 400 cm^{-1} . A análise dos Loadings mostra que as três primeiras componentes principais explicam 39,65% da variância observada. Al – albita; I – ilita e Ge – gehlenita.



APÊNDICE D – ESPECTROMETRIA GAMA

D.1 – Espectros RgK, RgTh, Rg

Figura 183 – Espectros de espectrometria gama para o Rg-set.



D.2.1 – Espectros da pasta cerâmica dos fragmentos de Huaca Zarpán

Figura 184 – Espectro de espectrometria gama para a pasta cerâmica da amostra 28A.

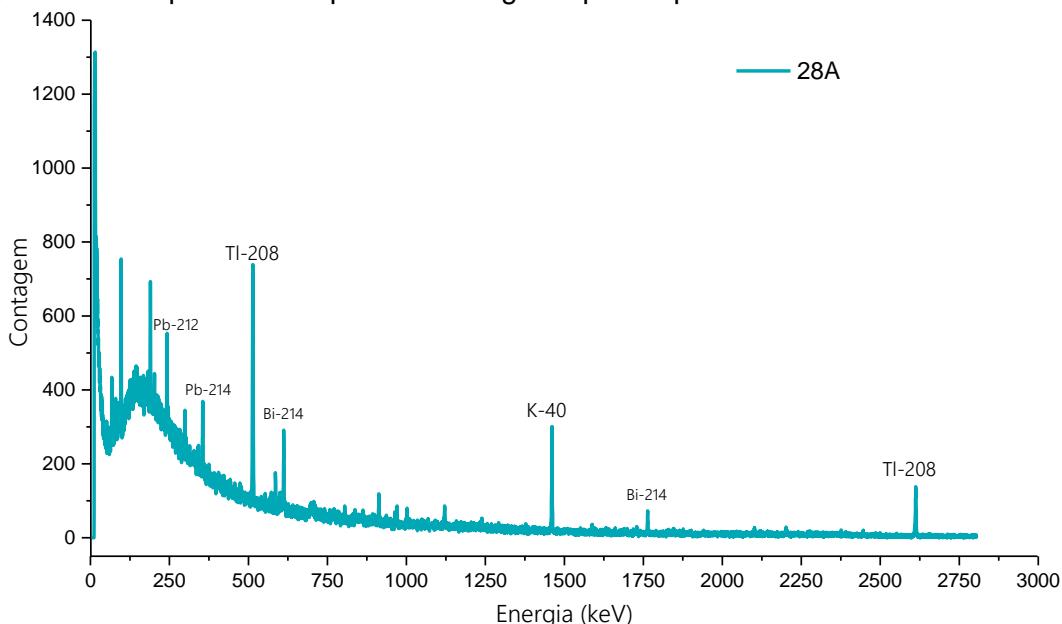


Figura 185 – Espectro de espectrometria gama para a pasta cerâmica da amostra 28G.

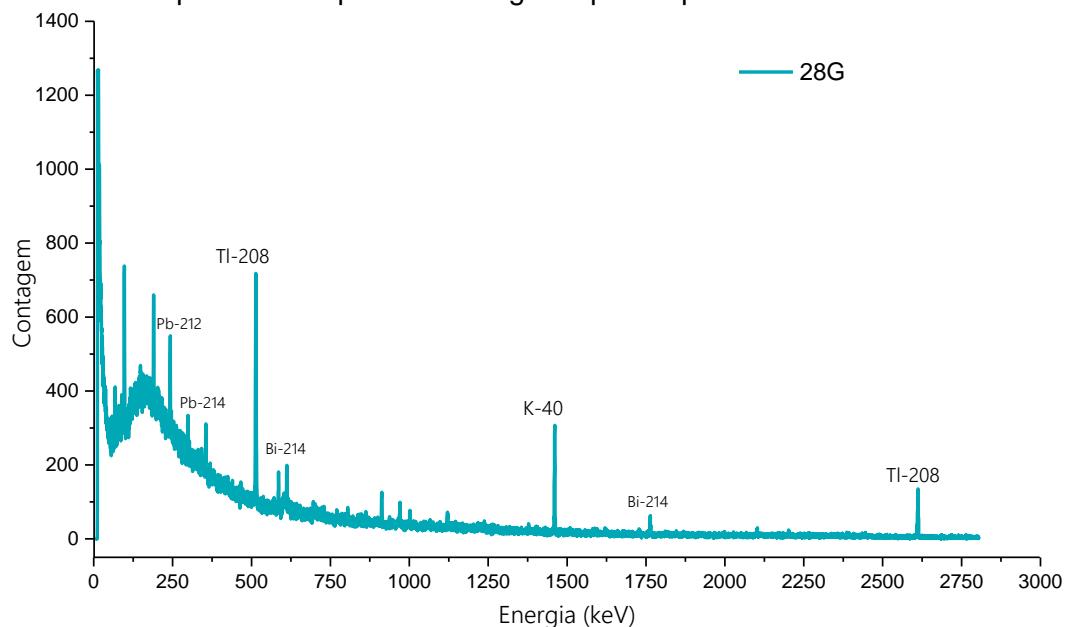


Figura 186 – Espectro de espectrometria gama para a pasta cerâmica da amostra 82A.

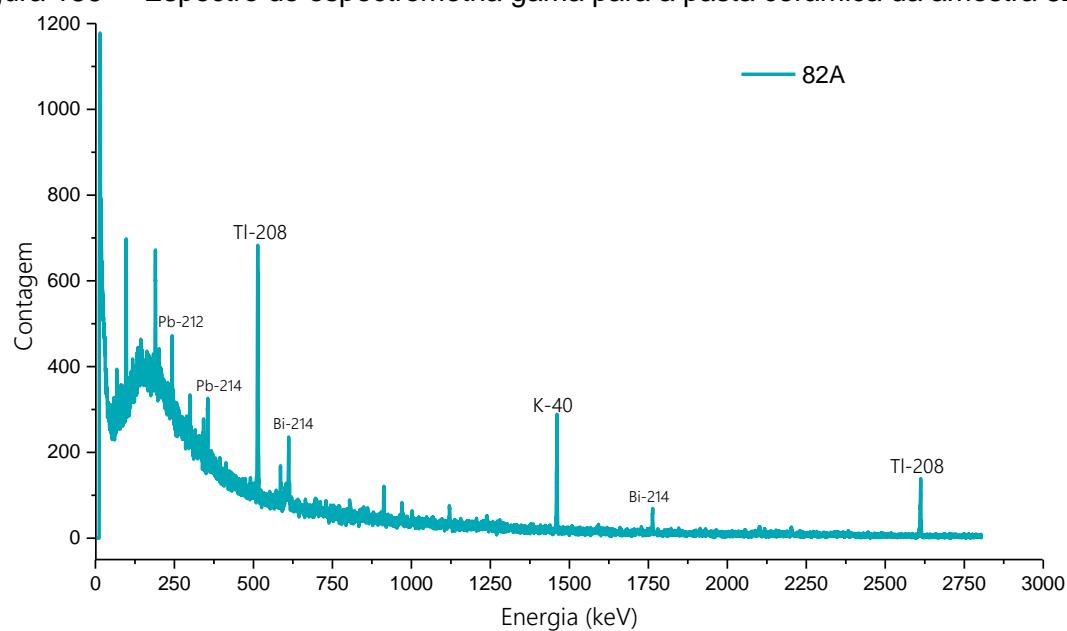


Figura 187 – Espectro de espectrometria gama para a pasta cerâmica da amostra 82B.

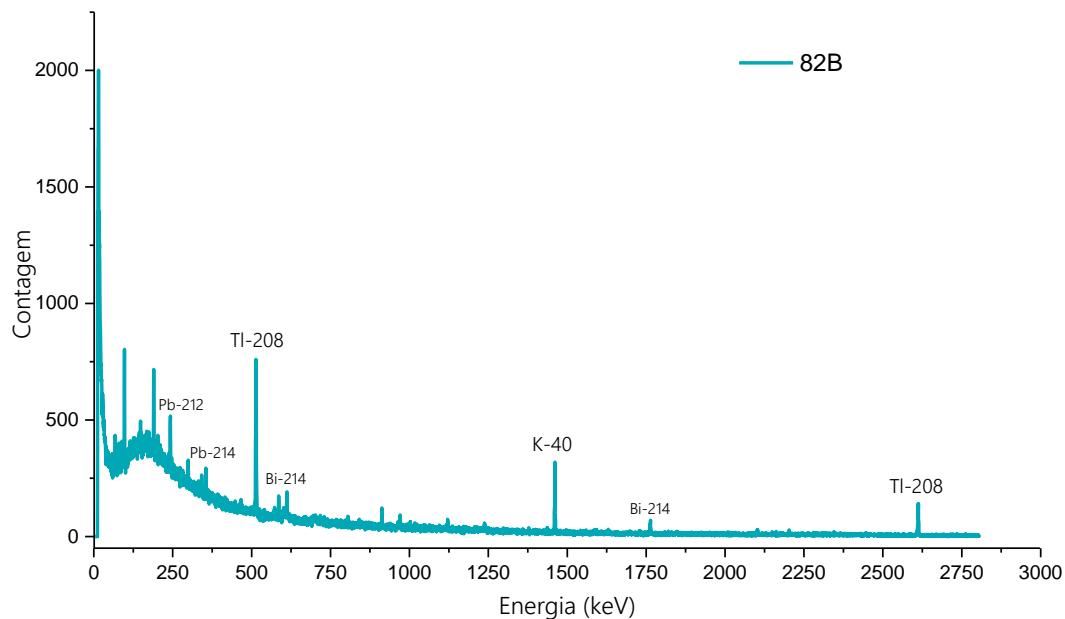


Figura 188 – Espectro de espectrometria gama para a pasta cerâmica da amostra 106C.

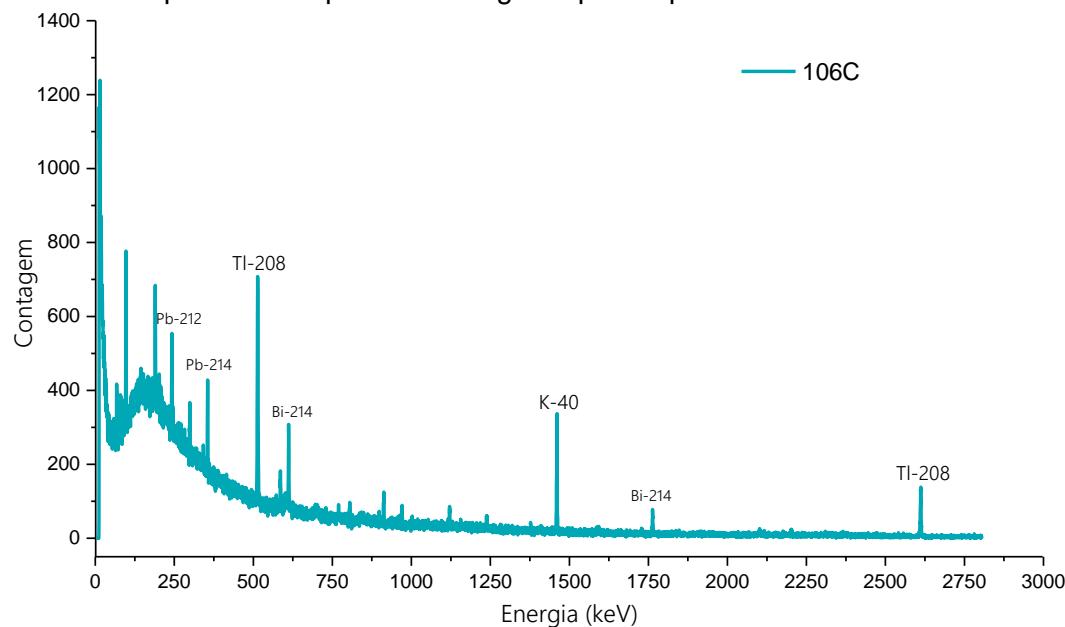
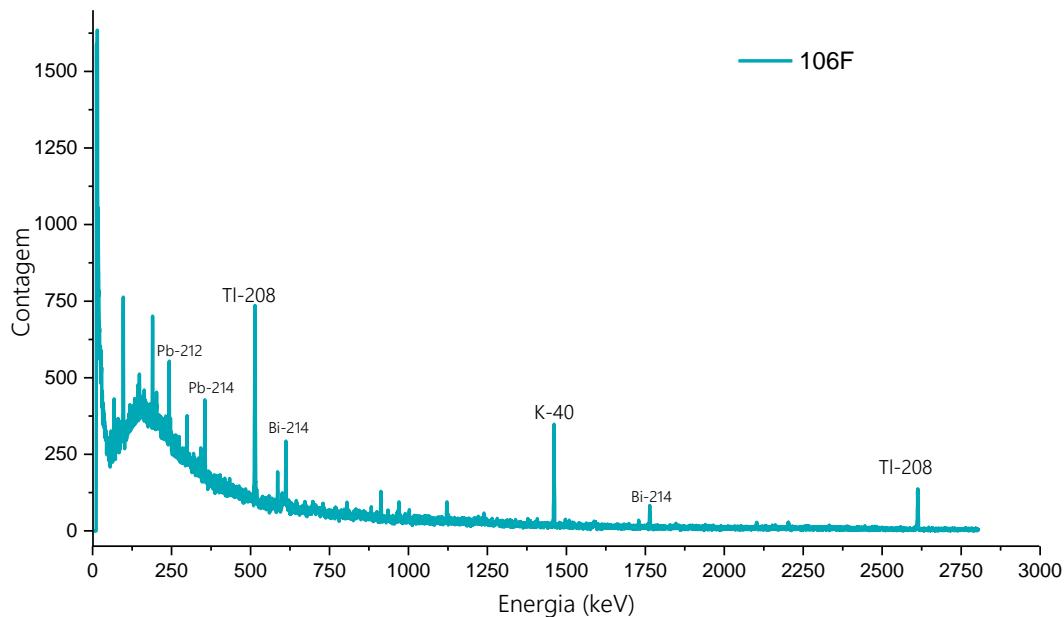


Figura 189 – Espectro de espectrometria gama para a pasta cerâmica da amostra 106F.



D.2.2 – Espectros da pasta cerâmica dos fragmentos de Huaca Collud

Figura 190 – Espectro de espectrometria gama para a pasta cerâmica da amostra 215B.

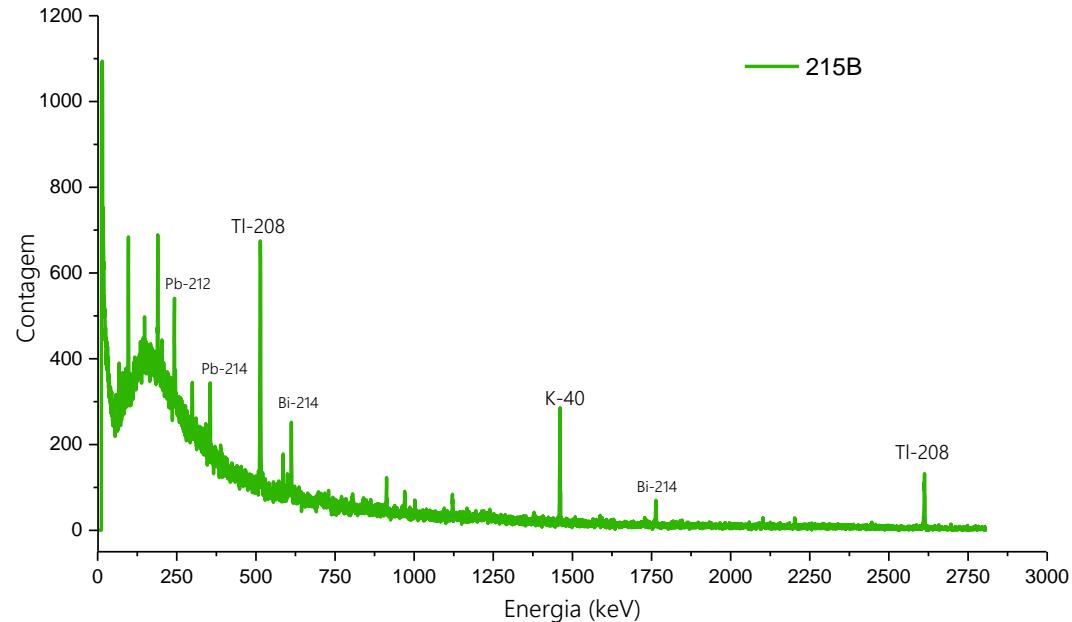


Figura 191 – Espectro de espectrometria gama para a pasta cerâmica da amostra 216.

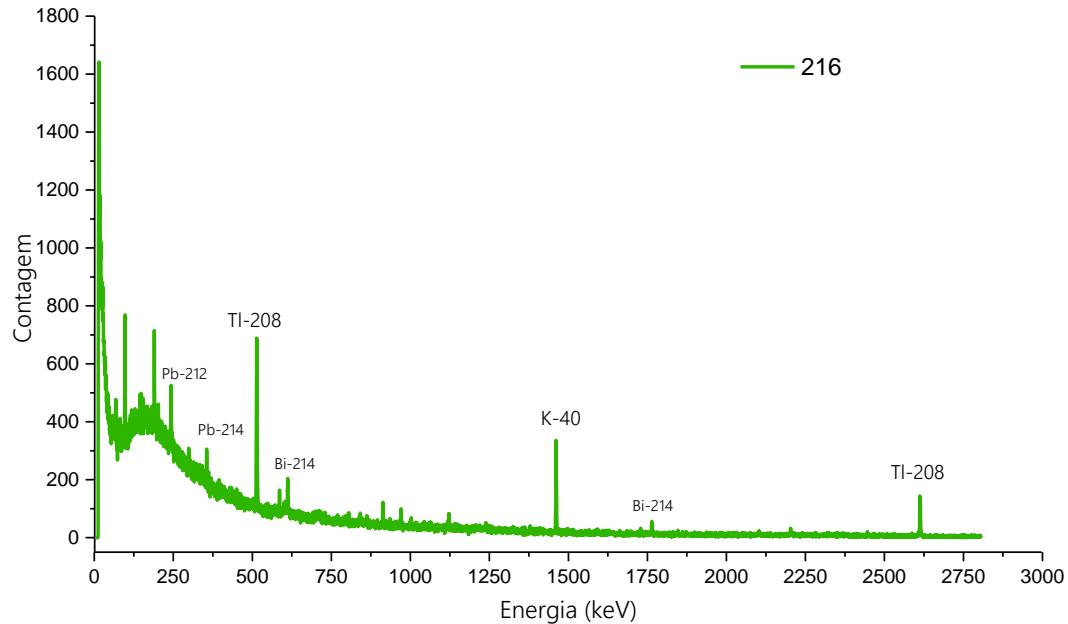


Figura 192 – Espectro de espectrometria gama para a pasta cerâmica da amostra 242.

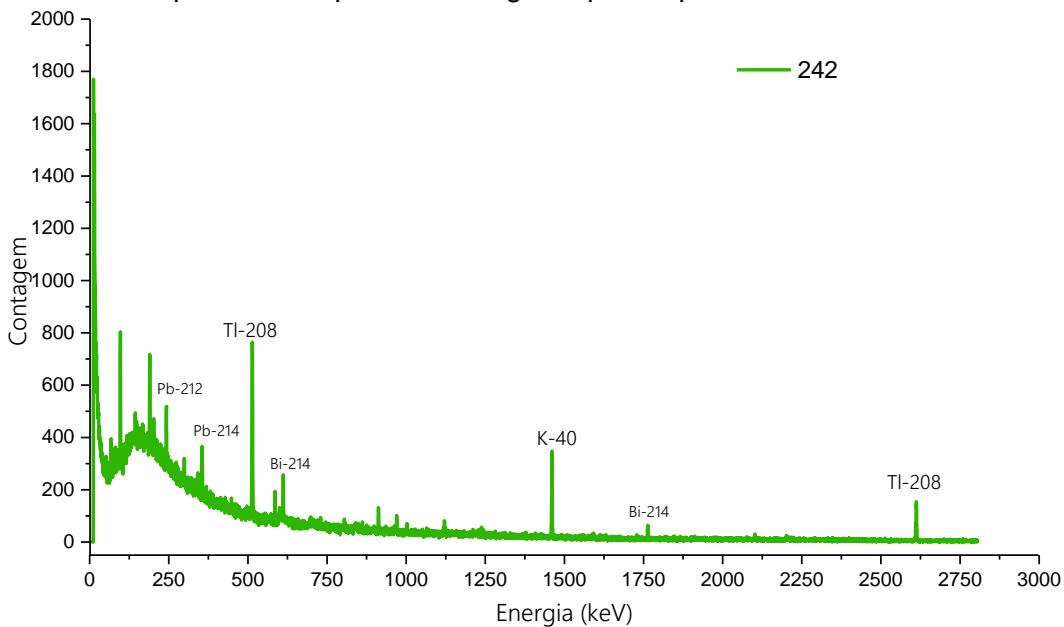


Figura 193 – Espectro de espectrometria gama para a pasta cerâmica da amostra 248A.

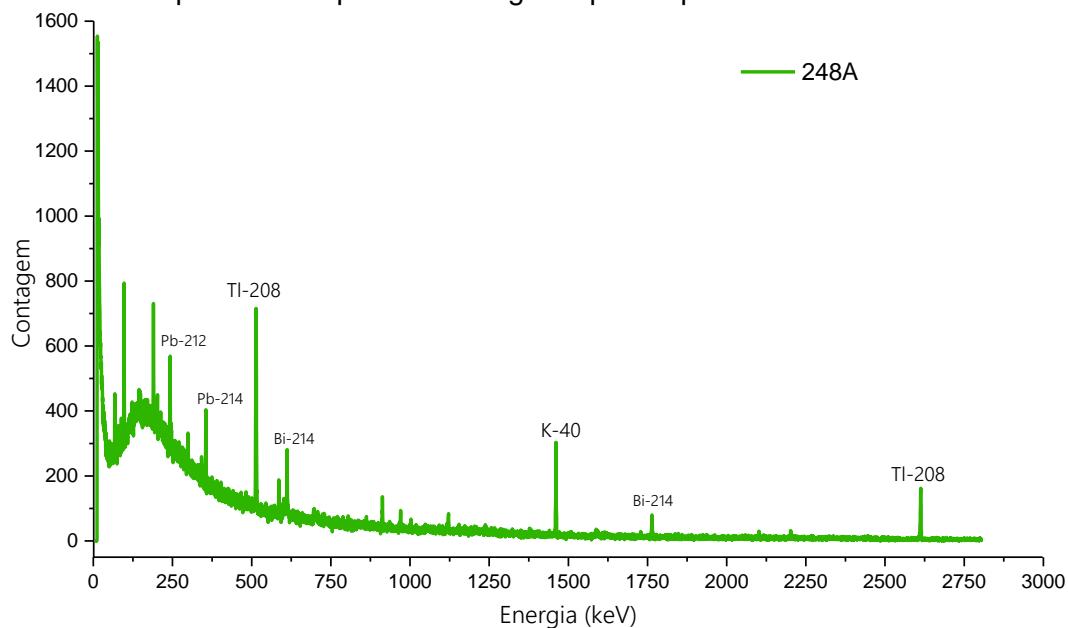


Figura 194 – Espectro de espectrometria gama para a pasta cerâmica da amostra 252E.

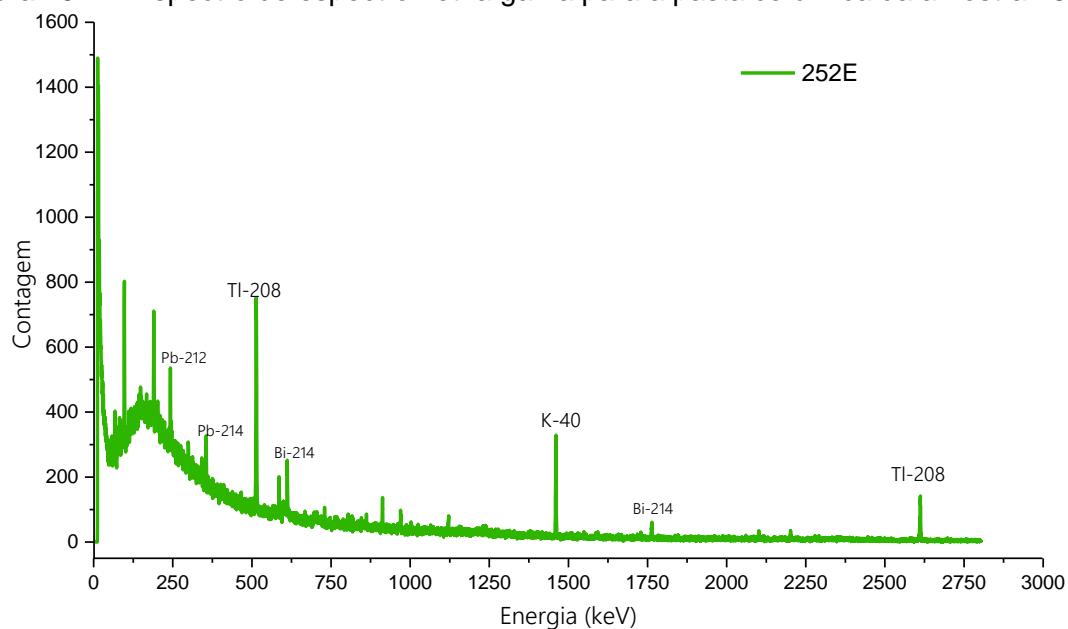
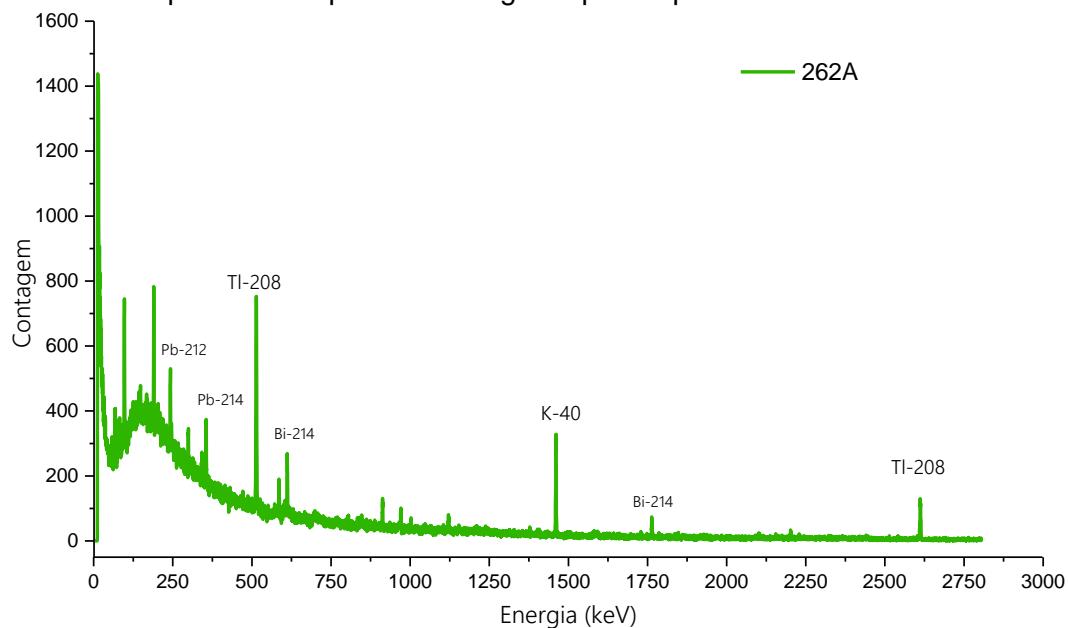


Figura 195 – Espectro de espectrometria gama para a pasta cerâmica da amostra 262A.



D.2.3 – Espectros da pasta cerâmica dos fragmentos de Arenal

Figura 196 – Espectro de espectrometria gama para a pasta cerâmica da amostra 319E.

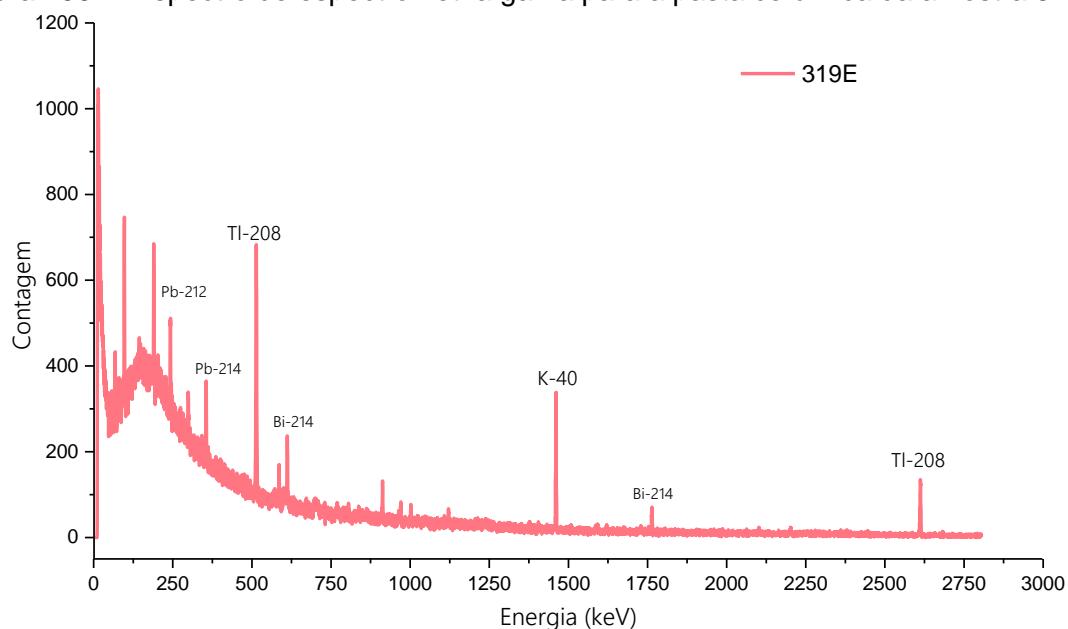


Figura 197 – Espectro de espectrometria gama para a pasta cerâmica da amostra 321.

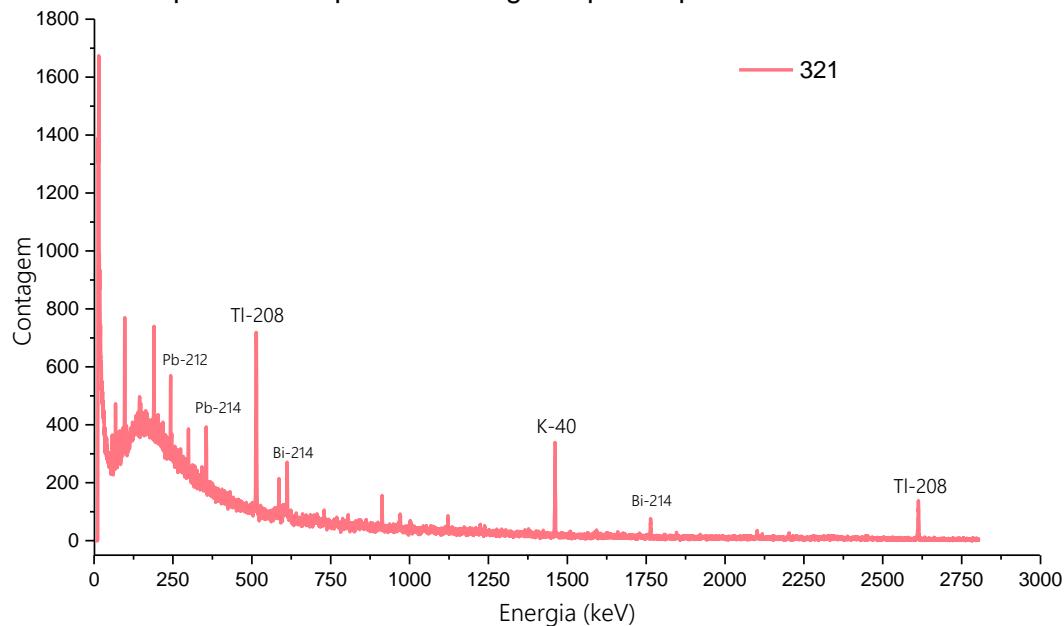


Figura 198 – Espectro de espectrometria gama para a pasta cerâmica da amostra 514.

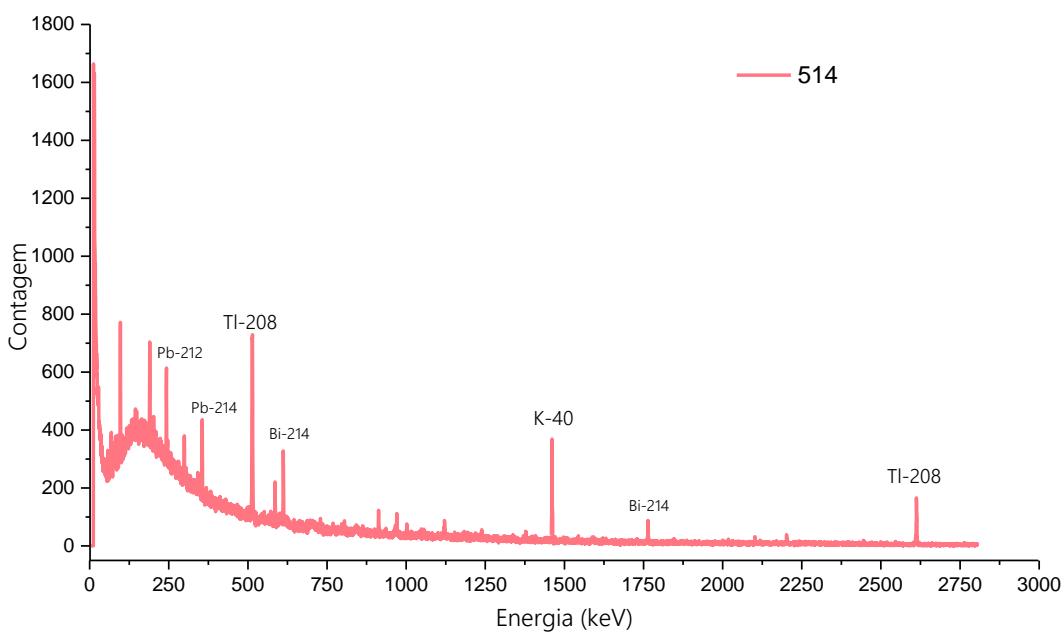


Figura 199 – Espectro de espectrometria gama para a pasta cerâmica da amostra 515.

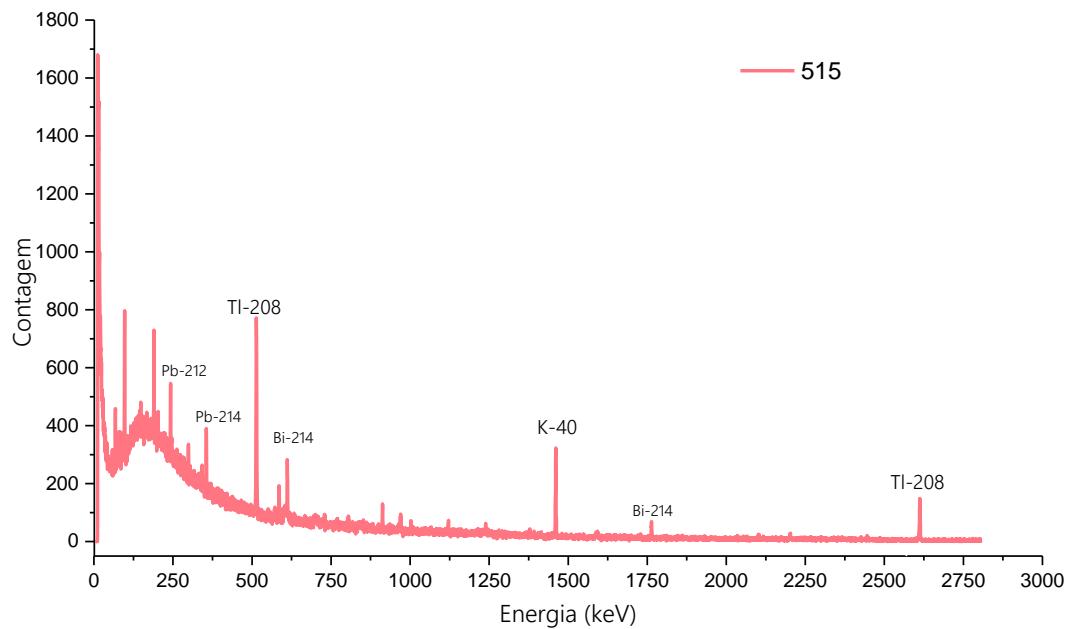


Figura 200 – Espectro de espectrometria gama para a pasta cerâmica da amostra 528A.

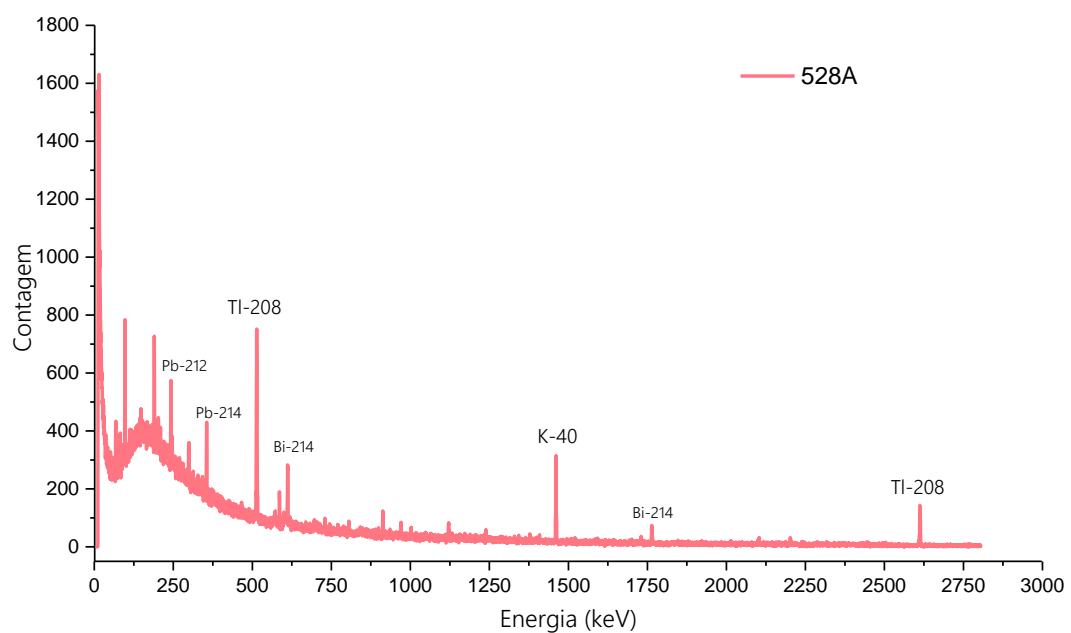
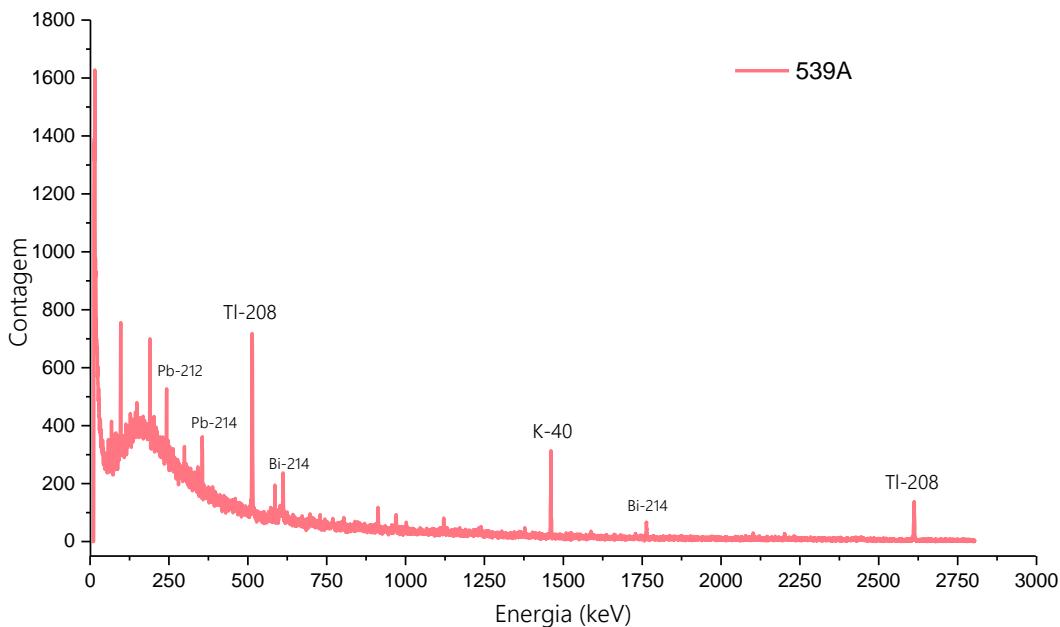


Figura 201 – Espectro de espectrometria gama para a pasta cerâmica da amostra 539A.



D.2.4 – Espectros da pasta cerâmica dos fragmentos de Huaca Ventarrón

Figura 202 – Espectro de espectrometria gama para a pasta cerâmica da amostra 40.

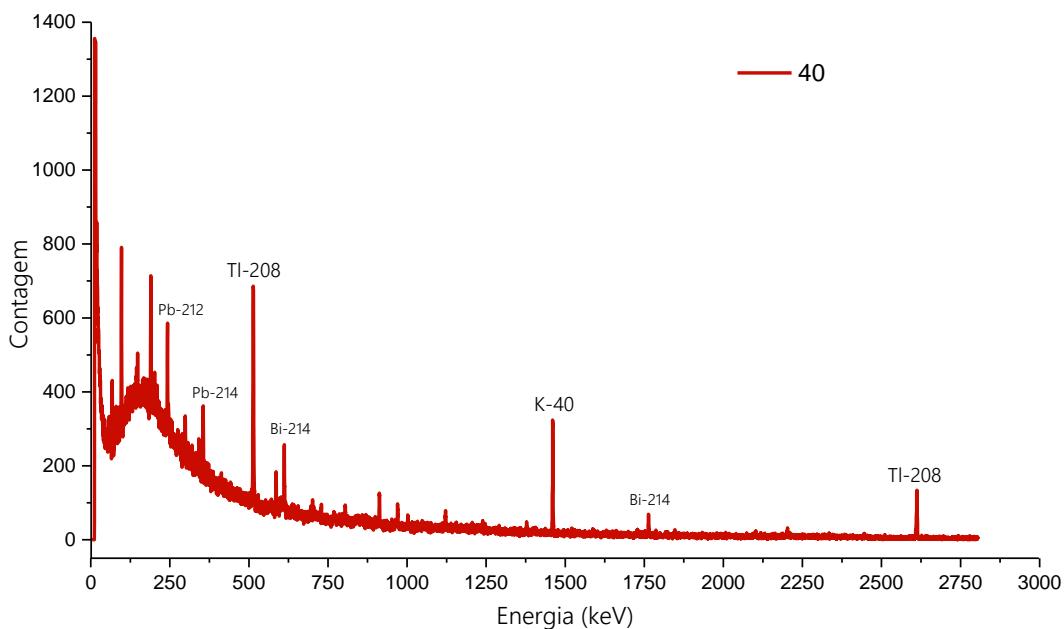


Figura 203 – Espectro de espectrometria gama para a pasta cerâmica da amostra 63C.

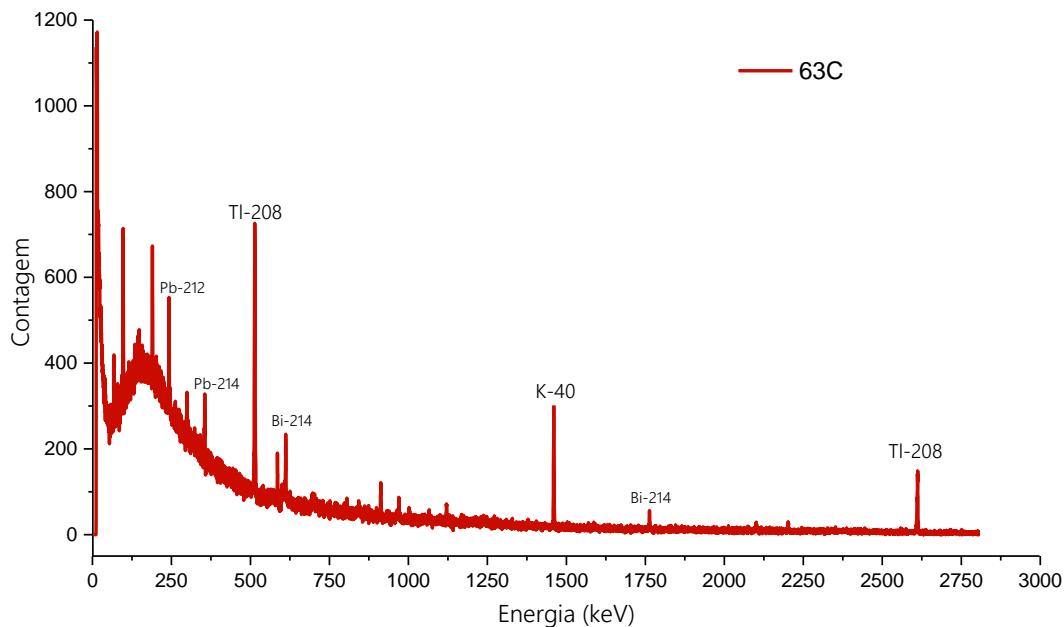


Figura 204 – Espectro de espectrometria gama para a pasta cerâmica da amostra 66A.

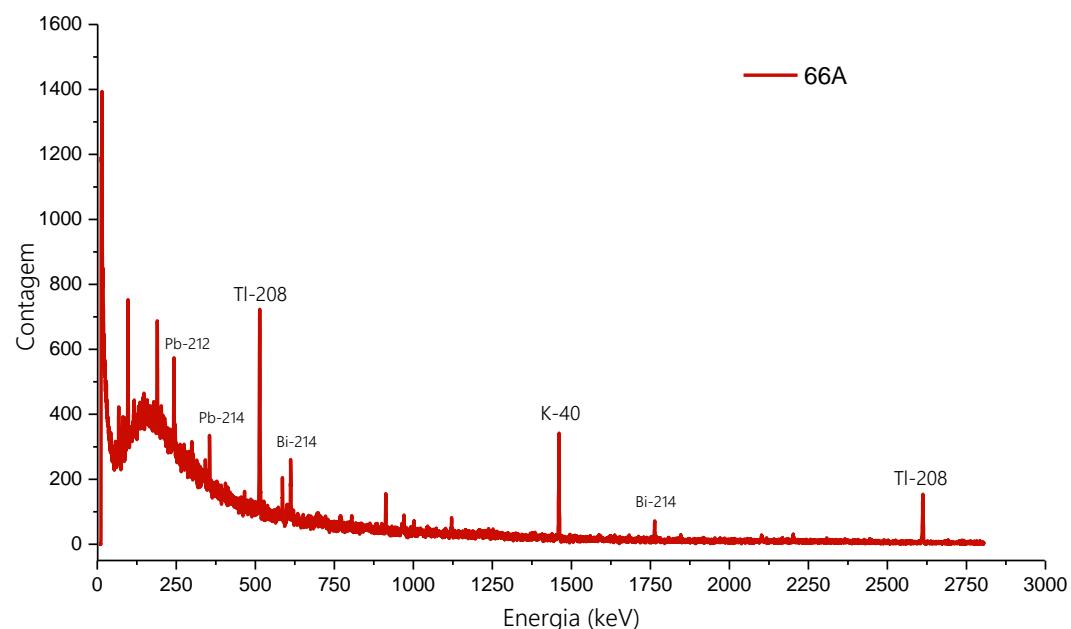


Figura 205 – Espectro de espectrometria gama para a pasta cerâmica da amostra 68B.

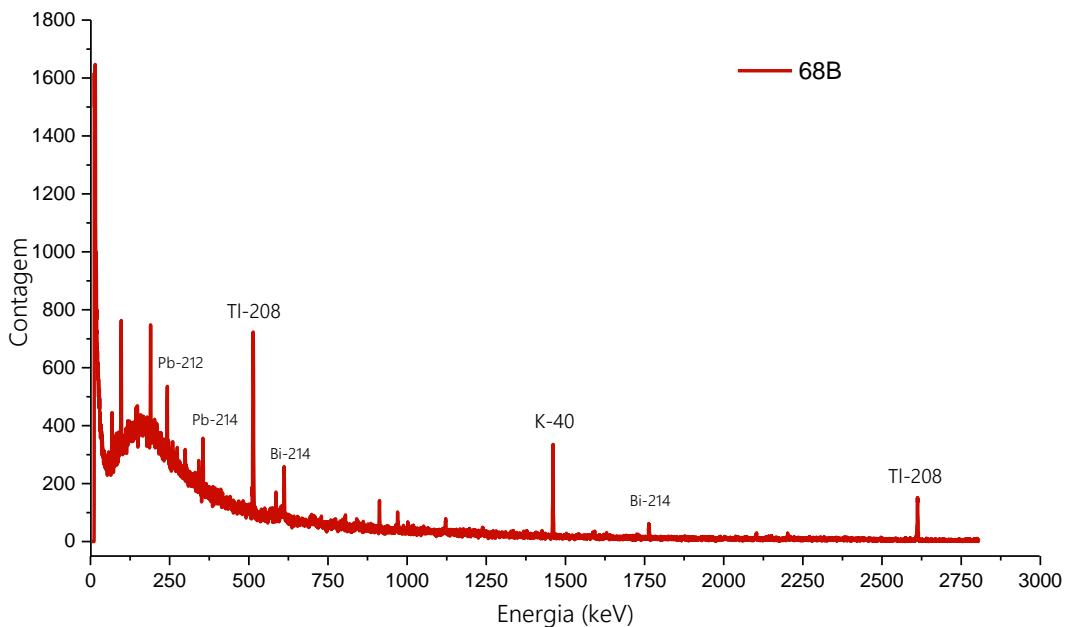
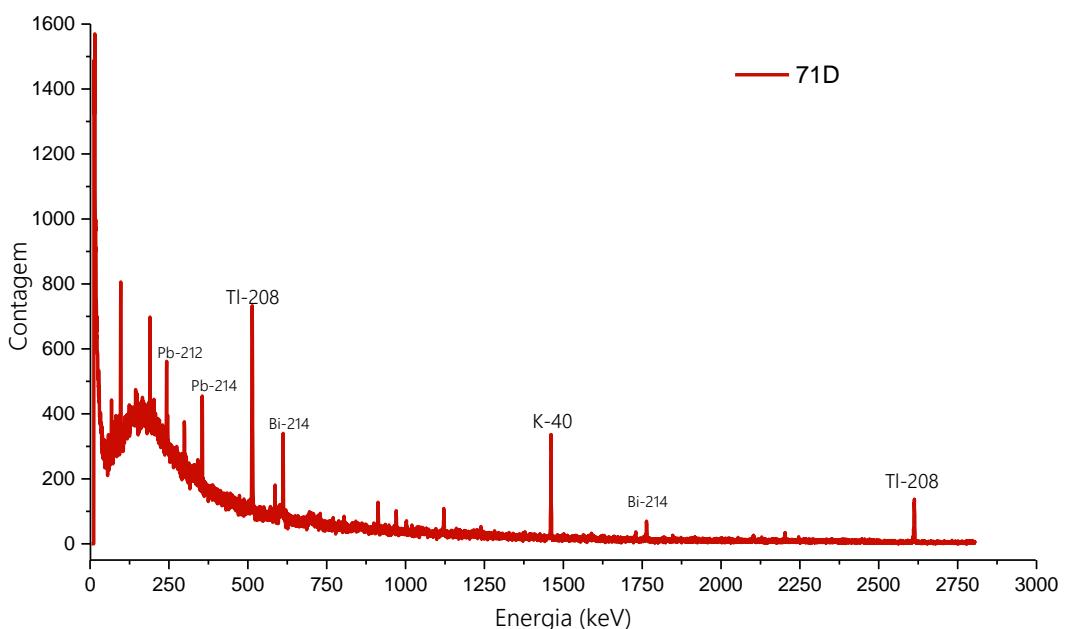


Figura 206 – Espectro de espectrometria gama para a pasta cerâmica da amostra 71D.



D.3 – Análises dos espectros da pasta cerâmica dos fragmentos dos quatro sítios

Figura 207 – Área líquida para os radioisótopos K-40, Tl-208 e Bi-214 referente a pasta dos fragmentos cerâmicos e seu respectivo sítio de origem.

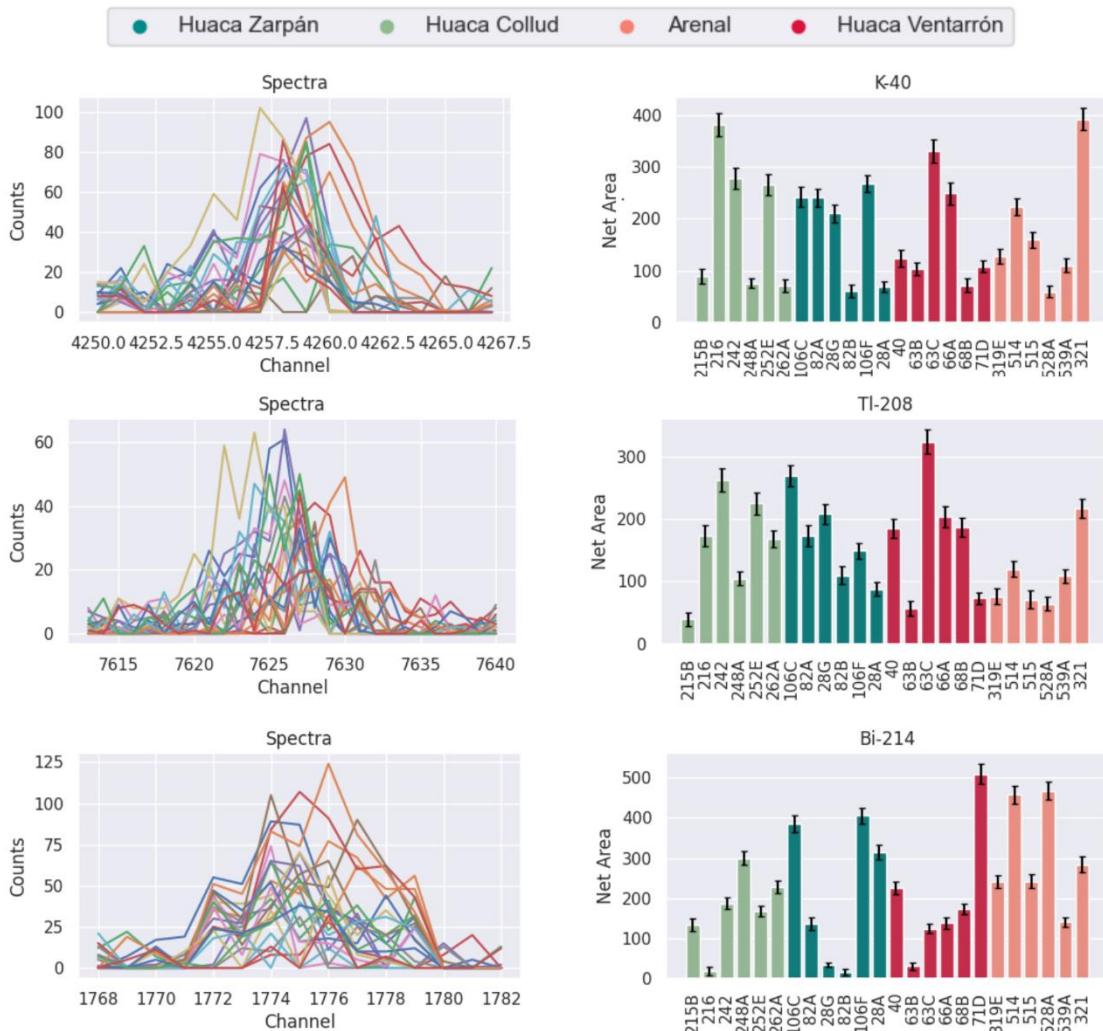


Figura 208 – Biplot com as intensidades dos radioisótopos K-40, Th-232 e Bi-214.

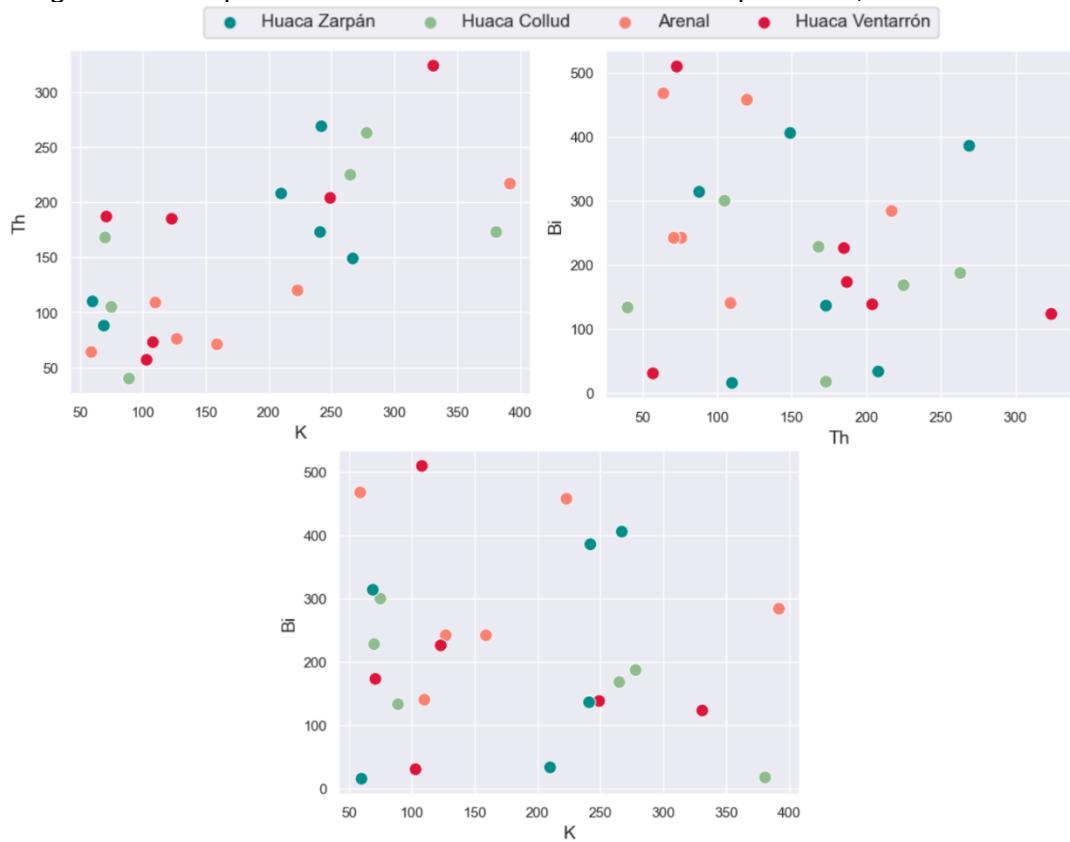
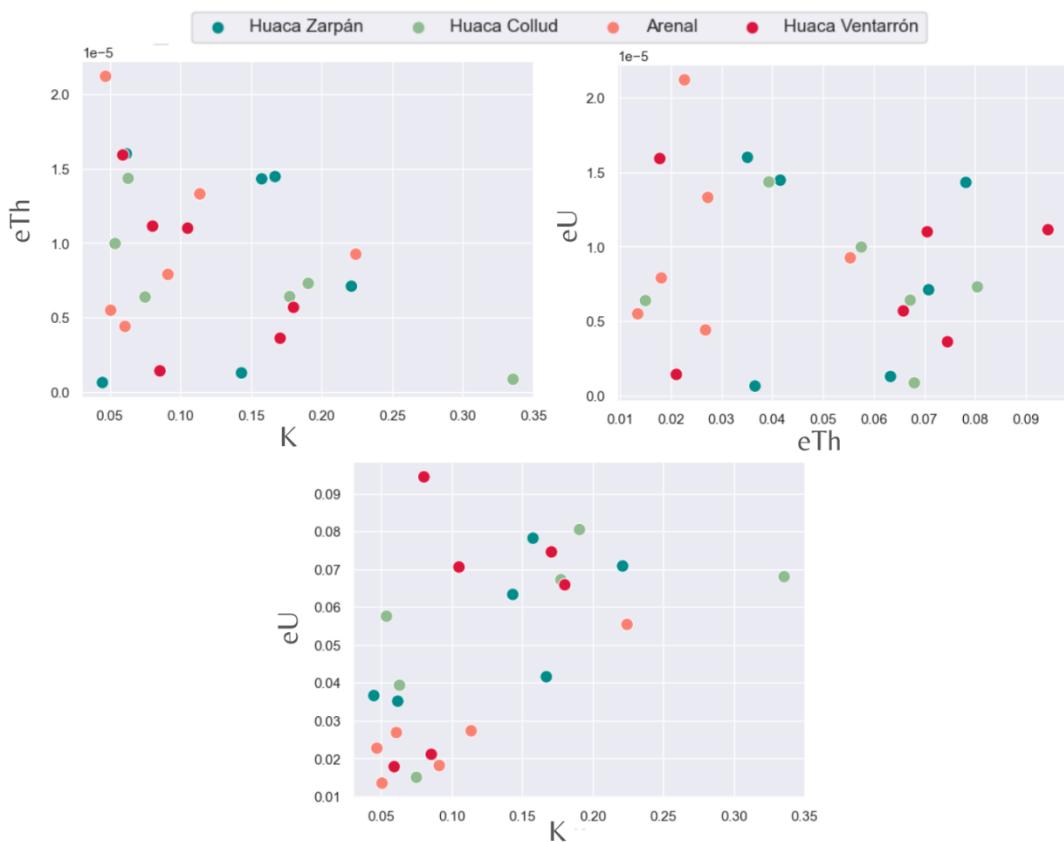


Figura 209 – Biplot com as concentrações de K, eTh e eU.



APÊNDICE E – FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X POR DISPERSÃO EM ENERGIA – ENGOBE E TINTAS

APÊNDICE E.1 – GRÁFICOS DE BARRAS DOS ELEMENTOS

Figura 210 – Gráfico de barras dos elementos Al, Cu, Si e V.

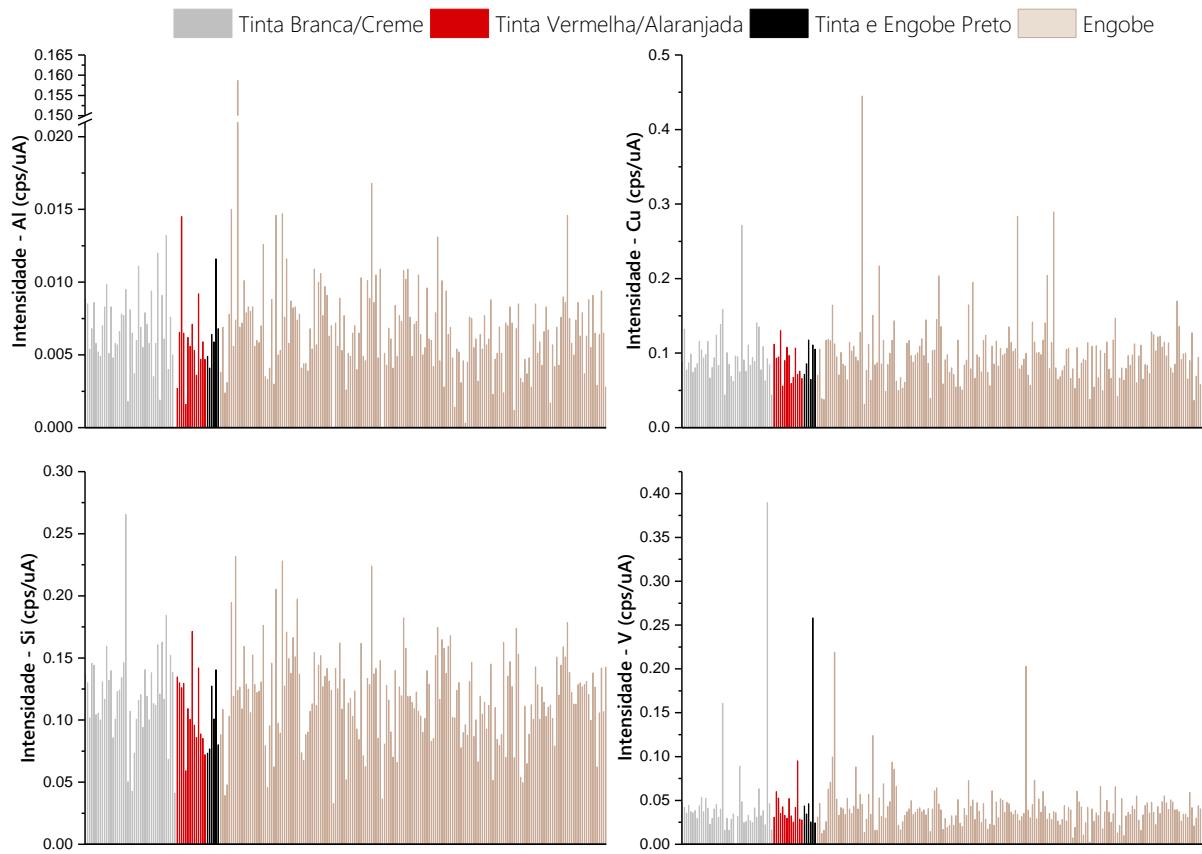


Figura 211 – Gráfico de barras dos elementos Ca, Sr, Fe e K

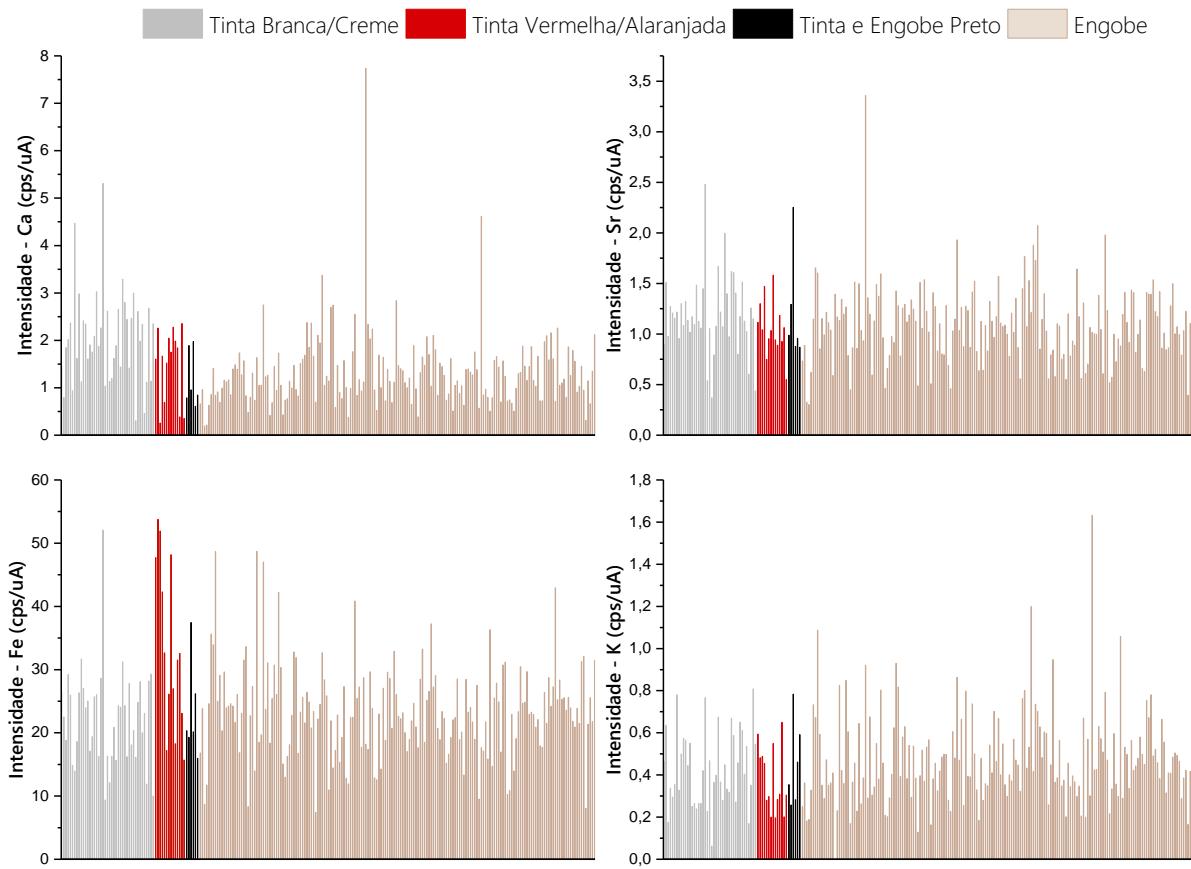


Figura 212 – Gráficos de barra dos elementos Mn, P, S e Ti.

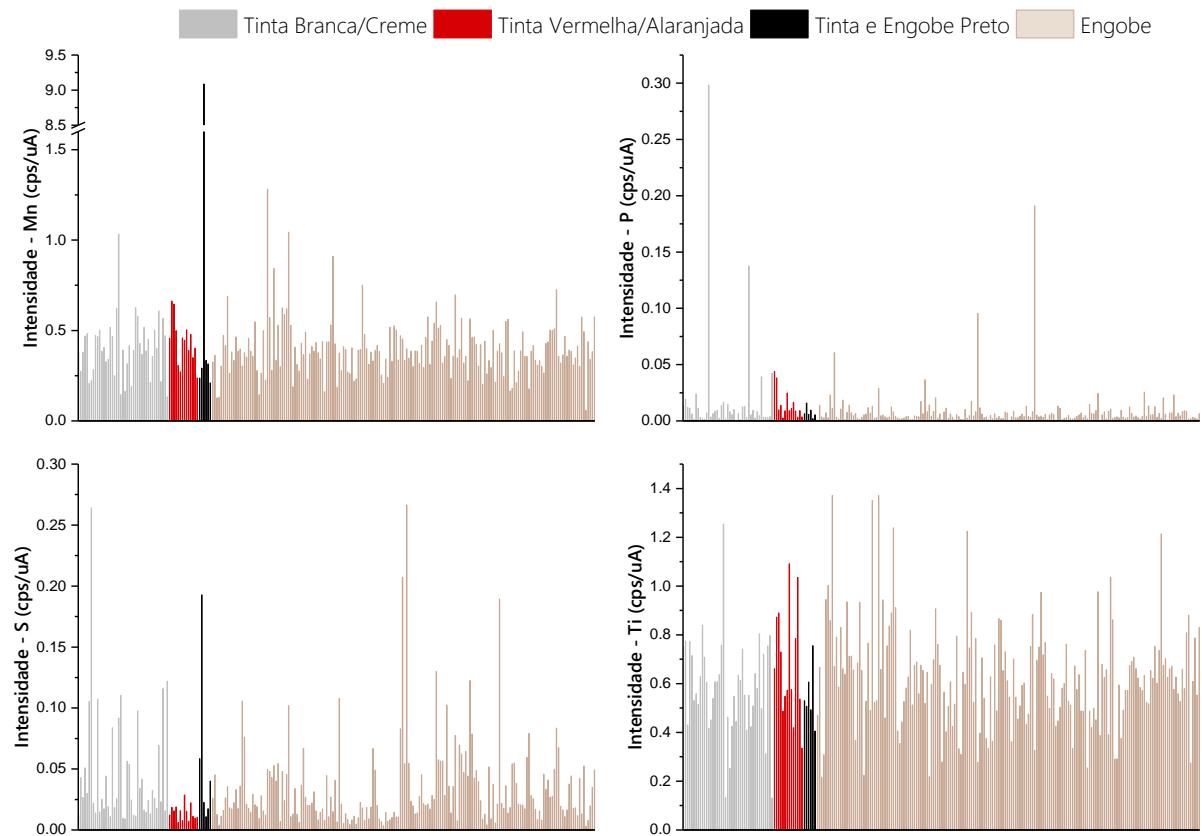
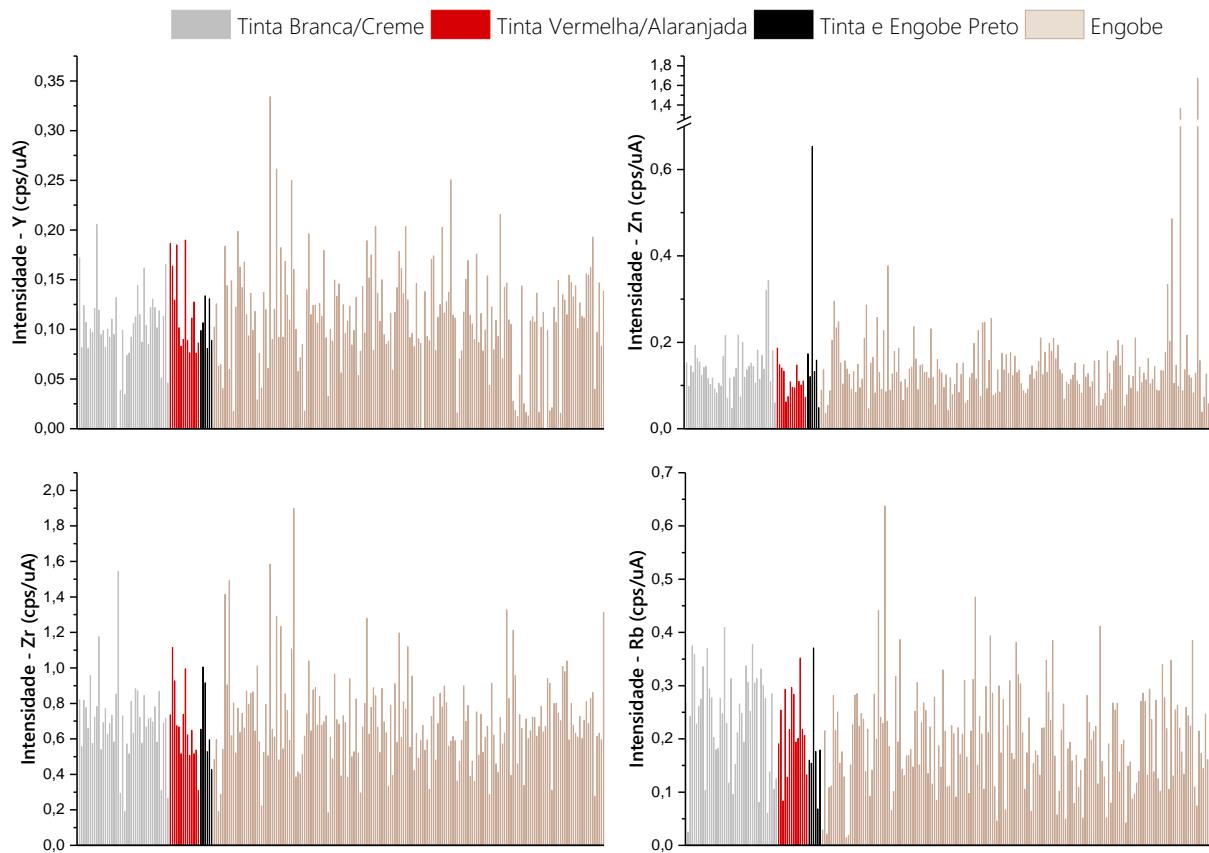


Figura 213 – Gráficos de barras dos elementos Y, Zn, Zr e Rb.



APÊNDICE E.2 – GRÁFICOS DE ELEMENTOS VS ELEMENTO

Figura 214 – Gráficos do Fe por P, Ca, K e Mn.

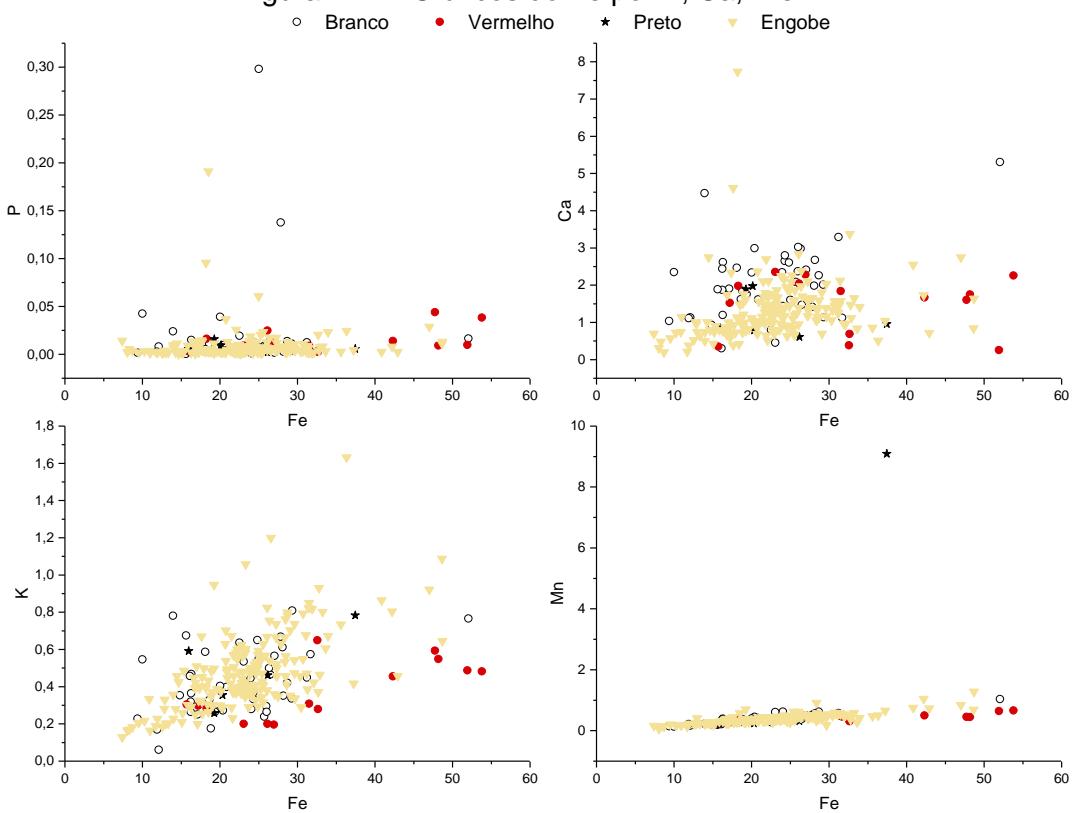


Figura 215 – Gráficos do Ca por Al, Zr, P, K.

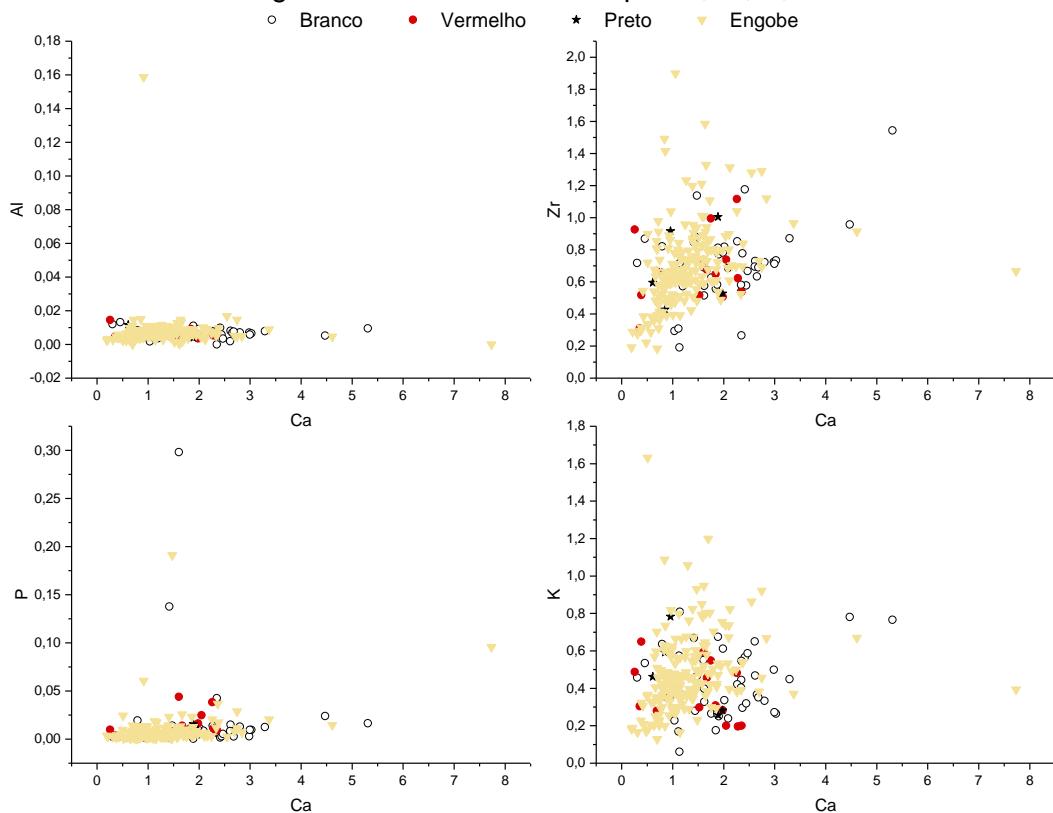


Figura 216 – Gráficos do Fe por Zn, Zr, Rb, Sr.

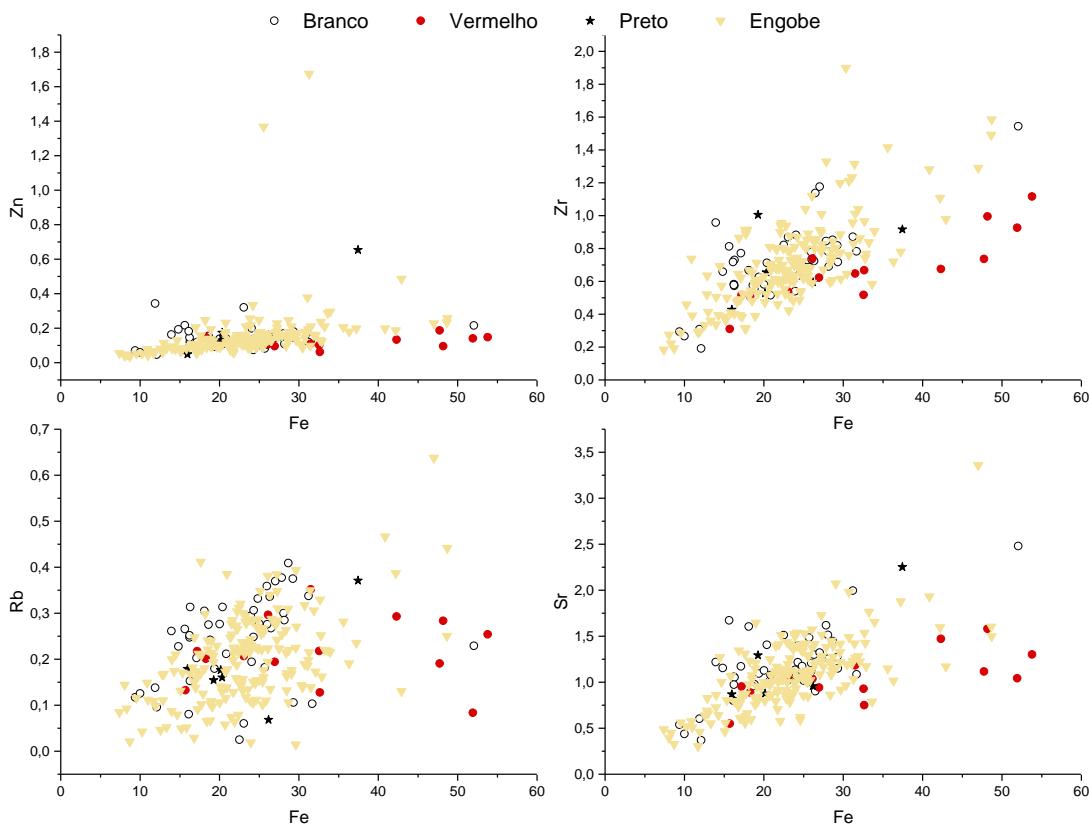


Figura 217 – Gráficos do Ca por Sr, Rb, Ti, Zn.

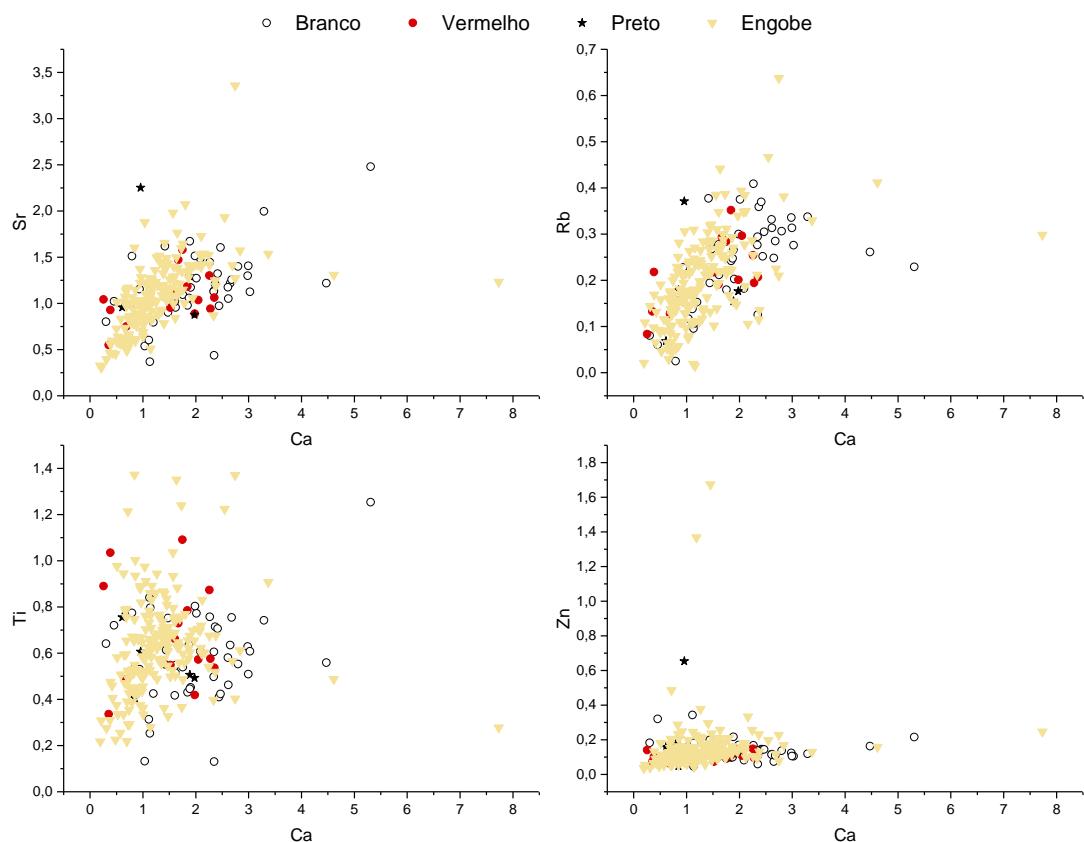
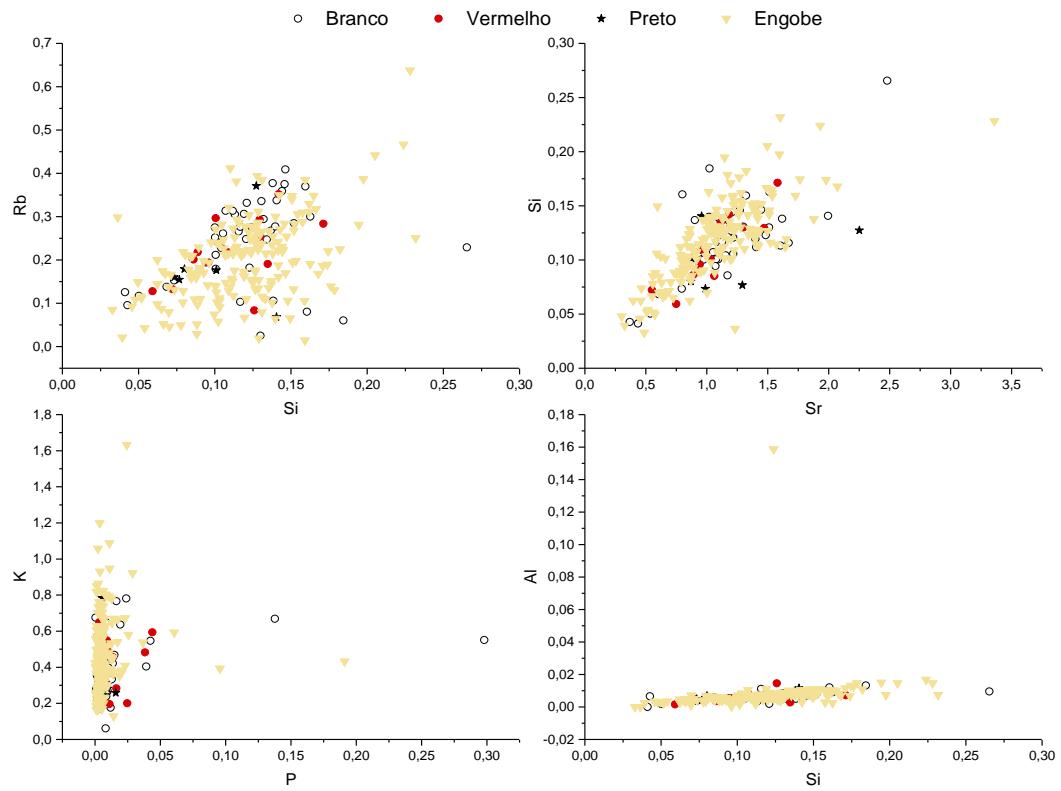


Figura 218 – Gráficos do Si por Rb, Al, Sr e K por P.



APÊNDICE E.3 – ESPECTROS DE EDXRF

Figura 219 – Espectros referente a amostra 03.
03 - Huaca Ventarrón

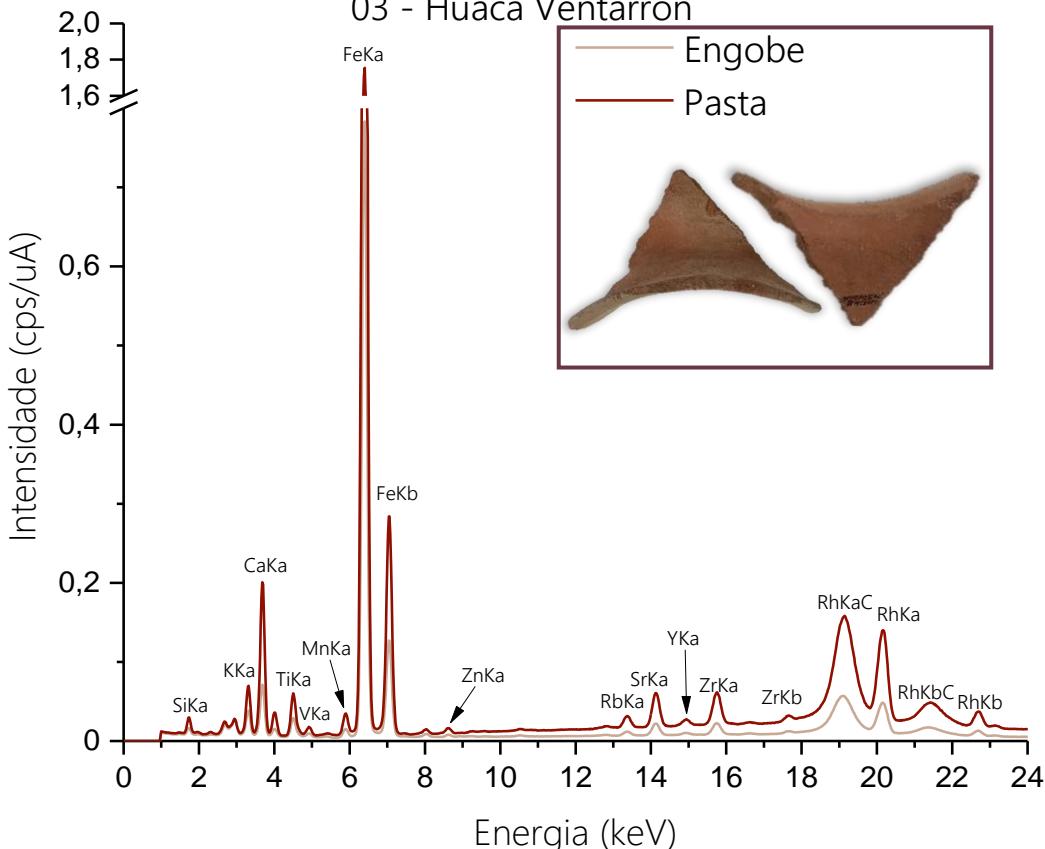


Figura 220 – Espectros referente a amostra 05.

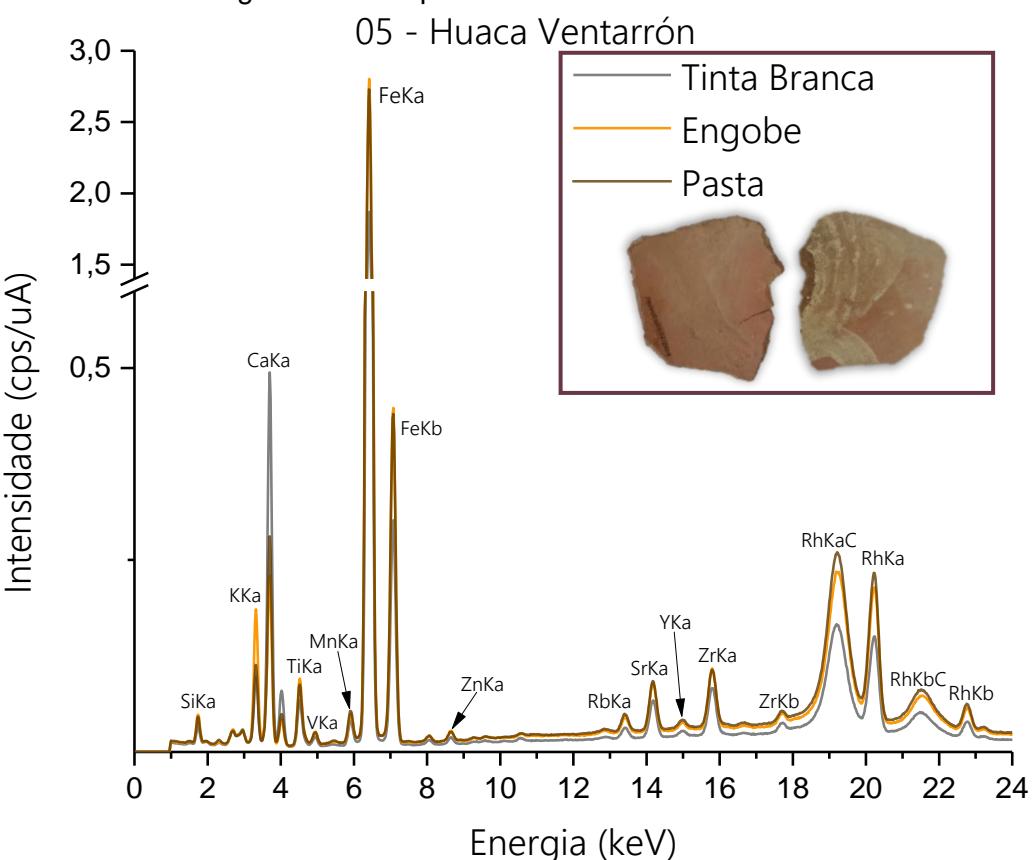


Figura 221 – Espectros referente a amostra 06.
06 - Huaca Ventarrón

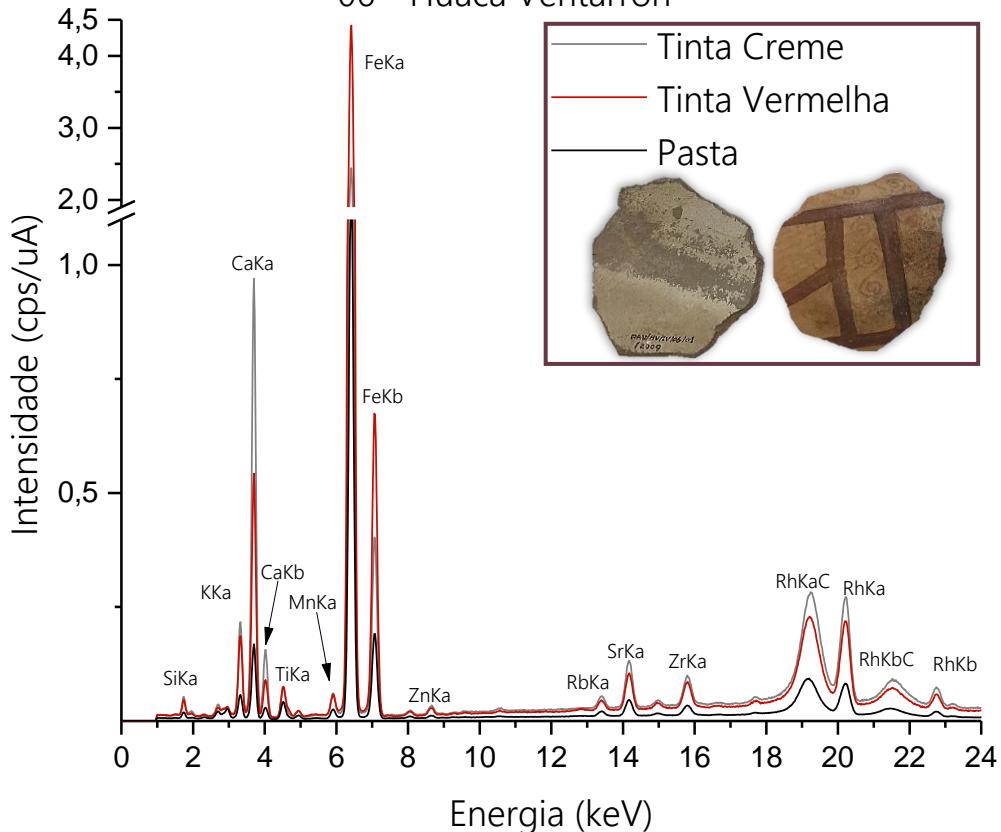


Figura 222 – Espectros referente a amostra 08.

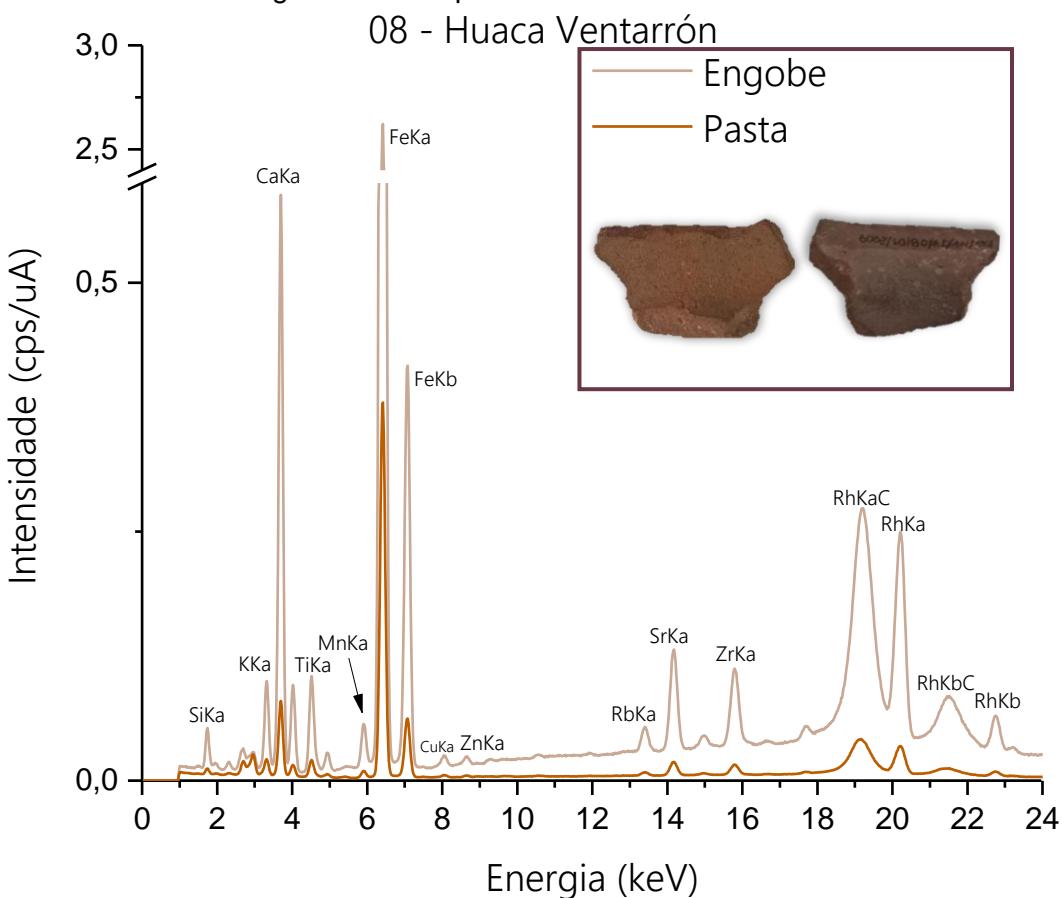


Figura 223 – Espectros referente a amostra 10.

10 - Huaca Ventarrón

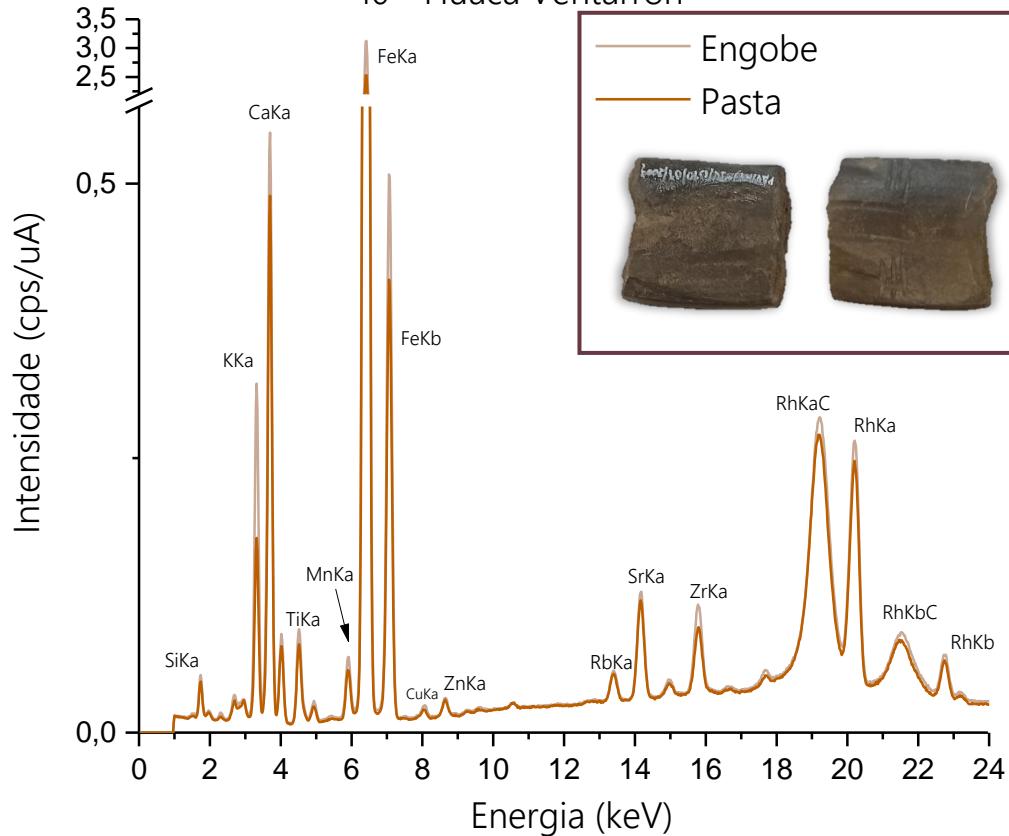


Figura 224 – Espectros referente a amostra 17A.

17A - Huaca Ventarrón

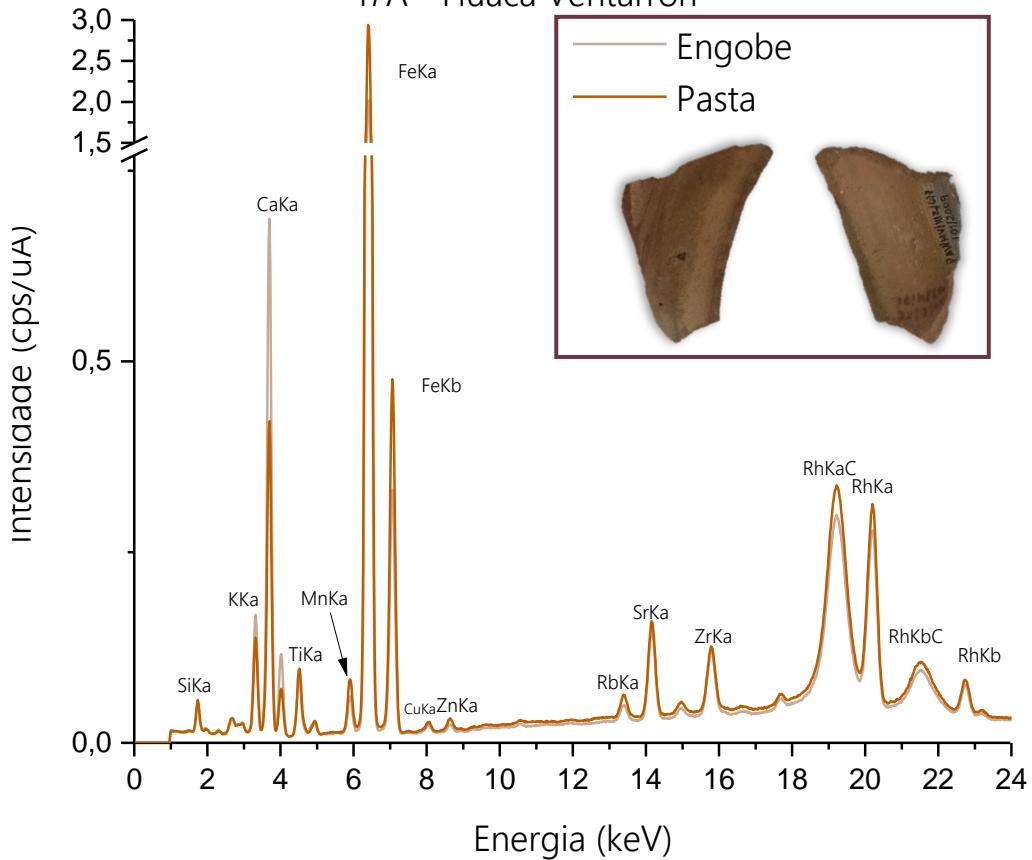


Figura 225 – Espectros referente a amostra 17B.
17B - Huaca Ventarrón

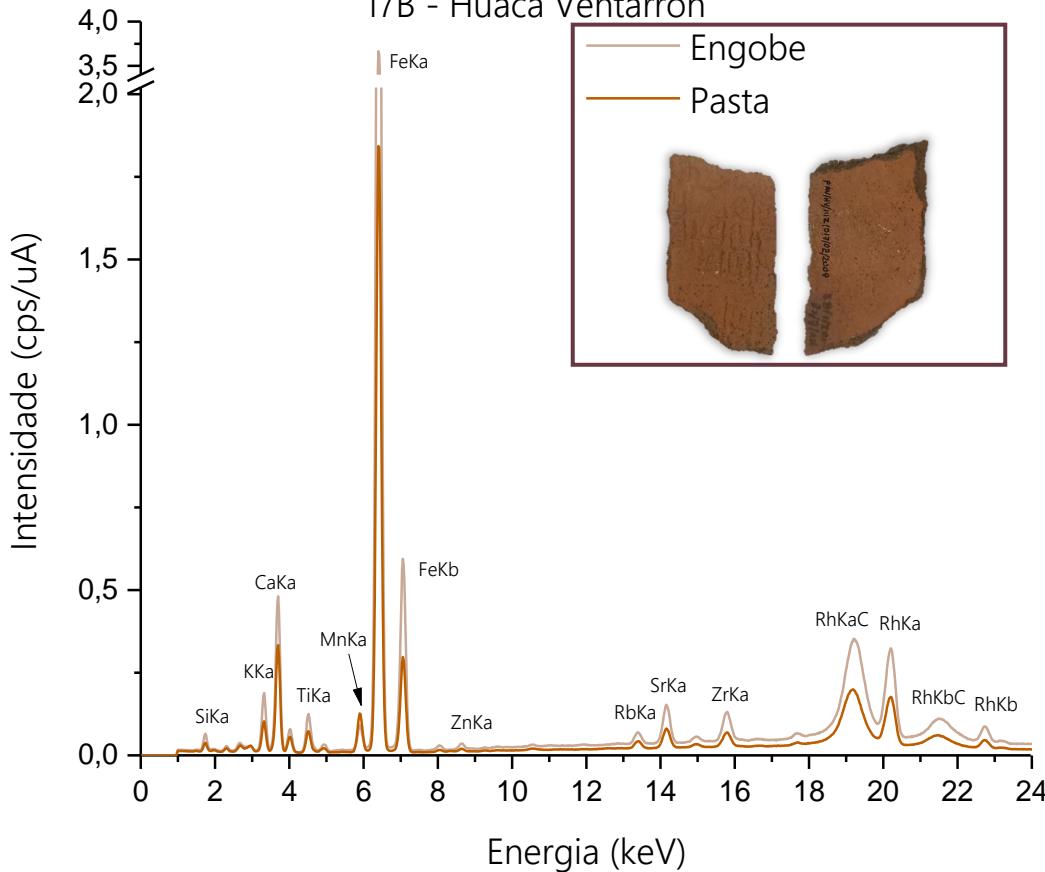


Figura 226 – Espectros referente a amostra 20A.

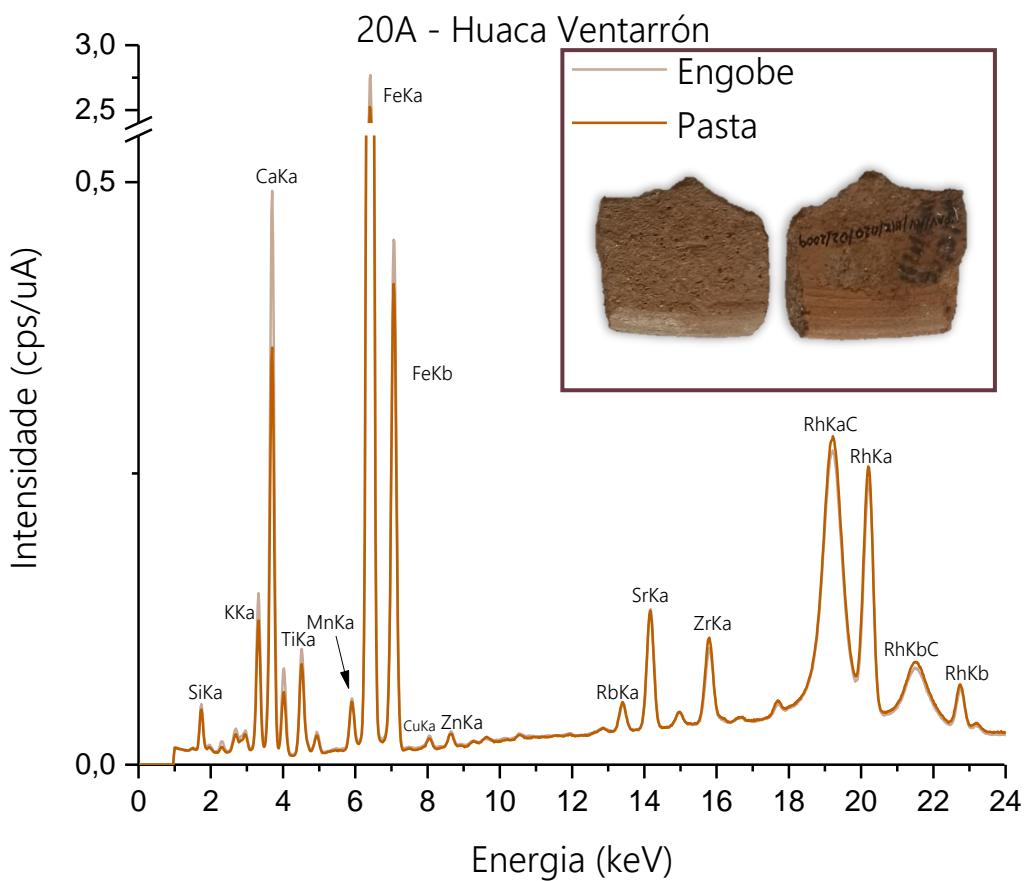


Figura 227 – Espectros referente a amostra 20B.

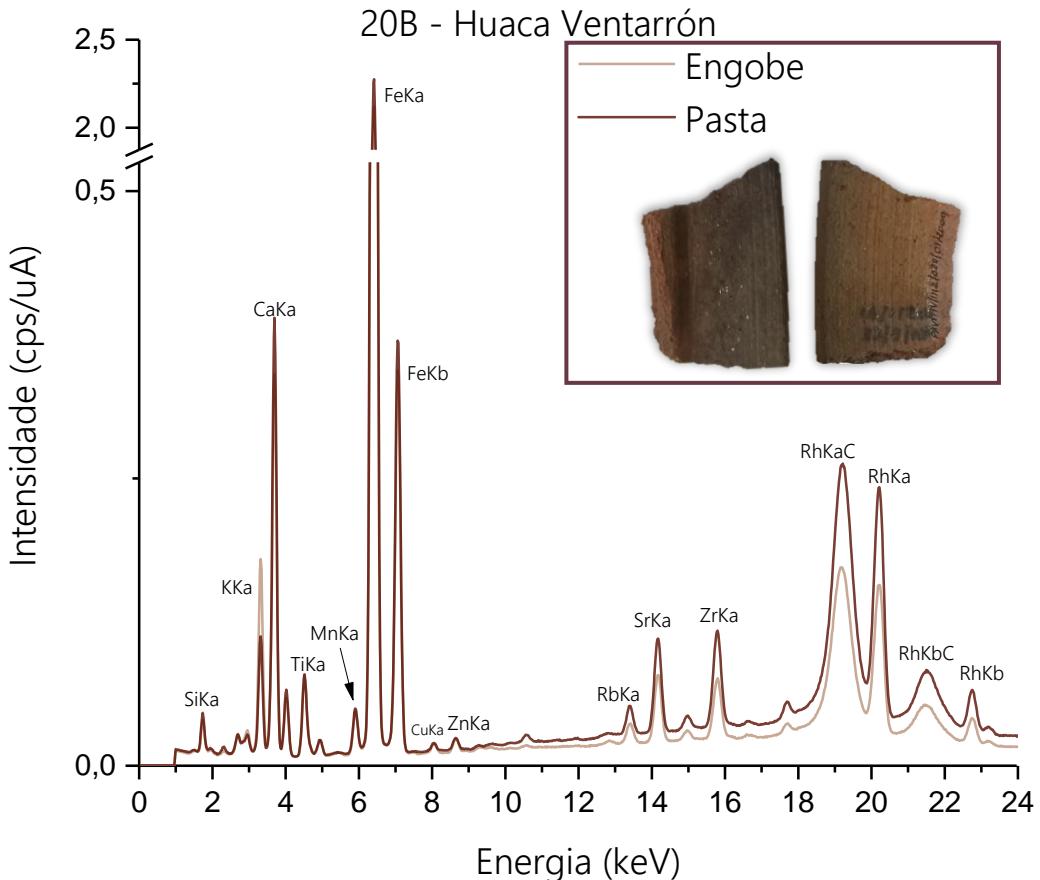


Figura 228 – Espectros referente a amostra 22.

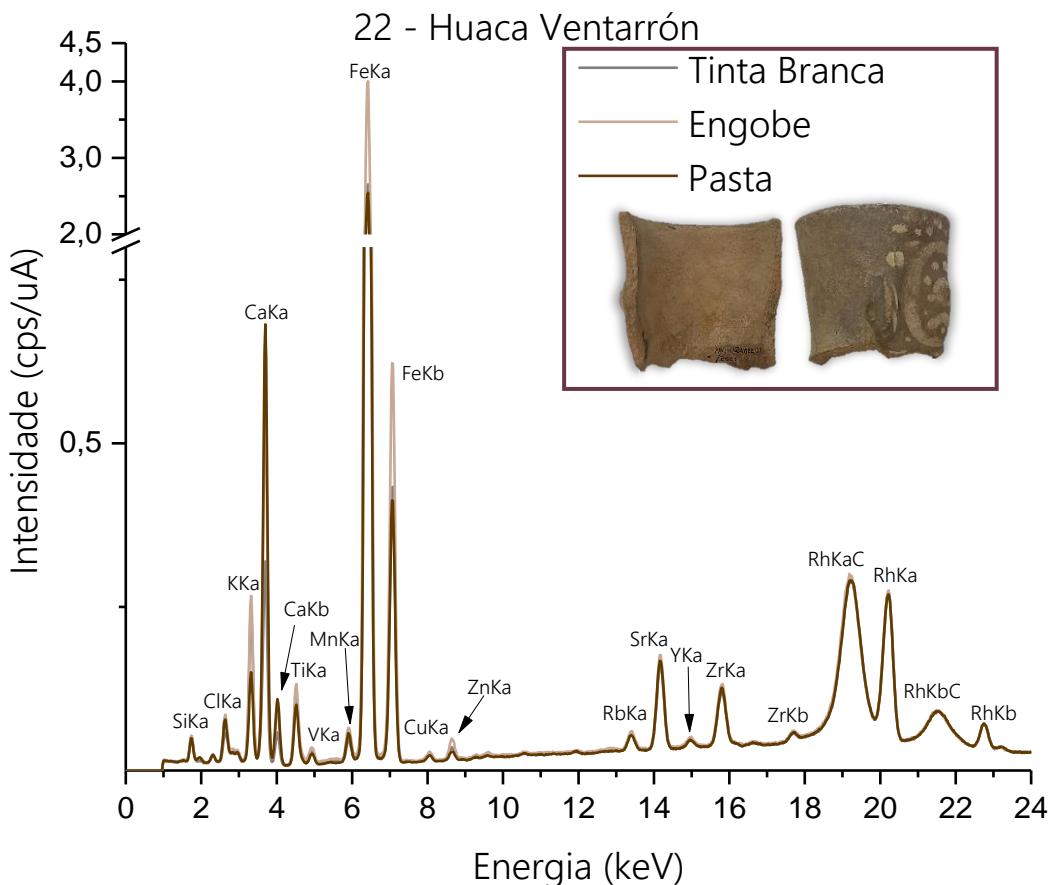


Figura 229 – Espectros referente a amostra 26.
26 - Huaca Ventarrón

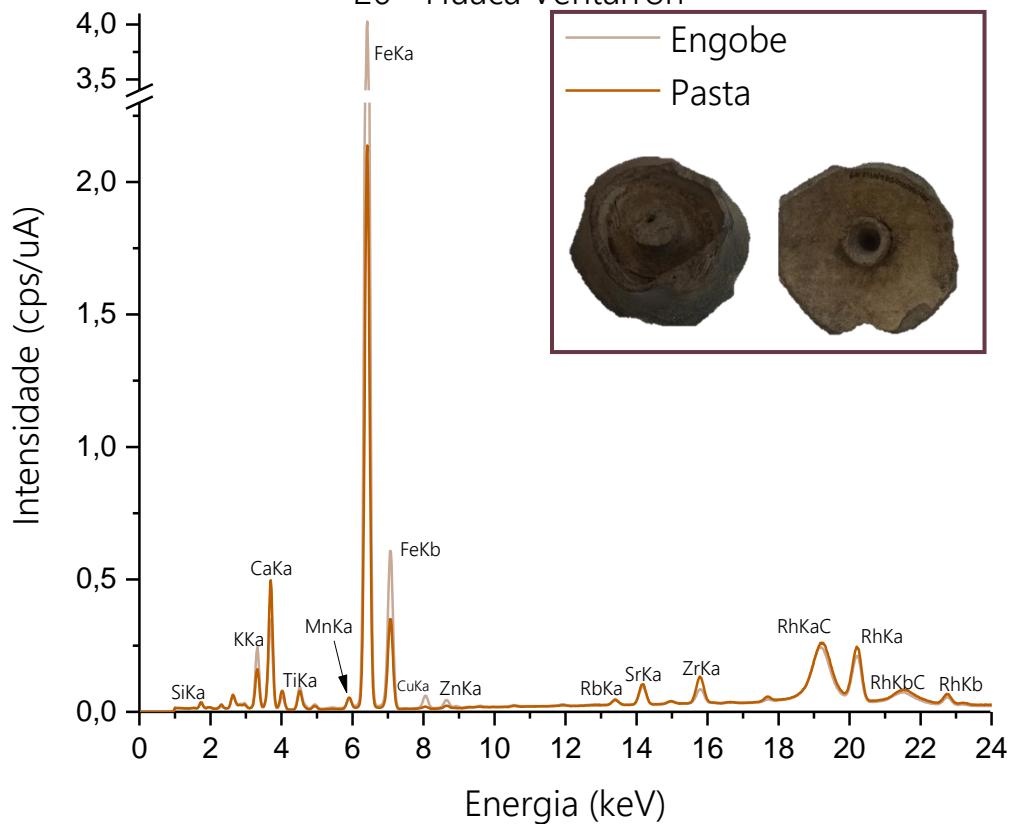


Figura 230 – Espectros referente a amostra 39.

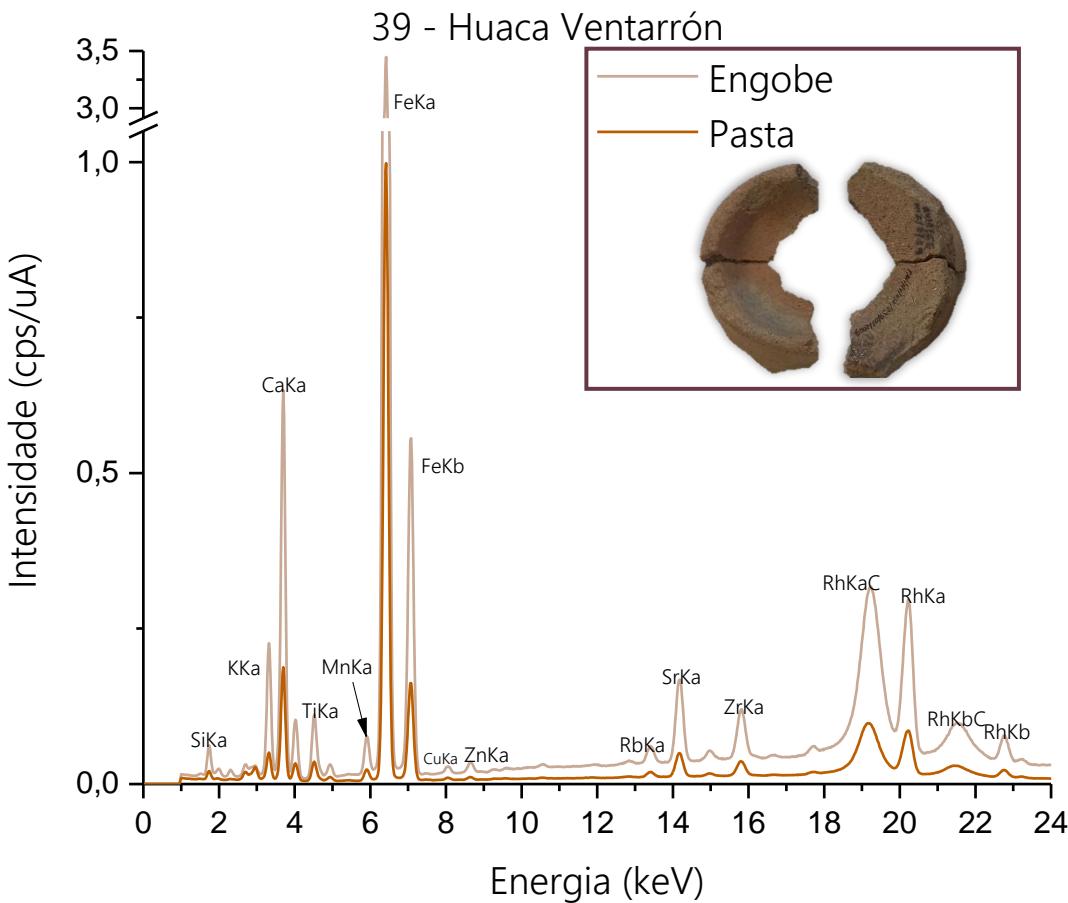


Figura 231 – Espectros referente a amostra 40.

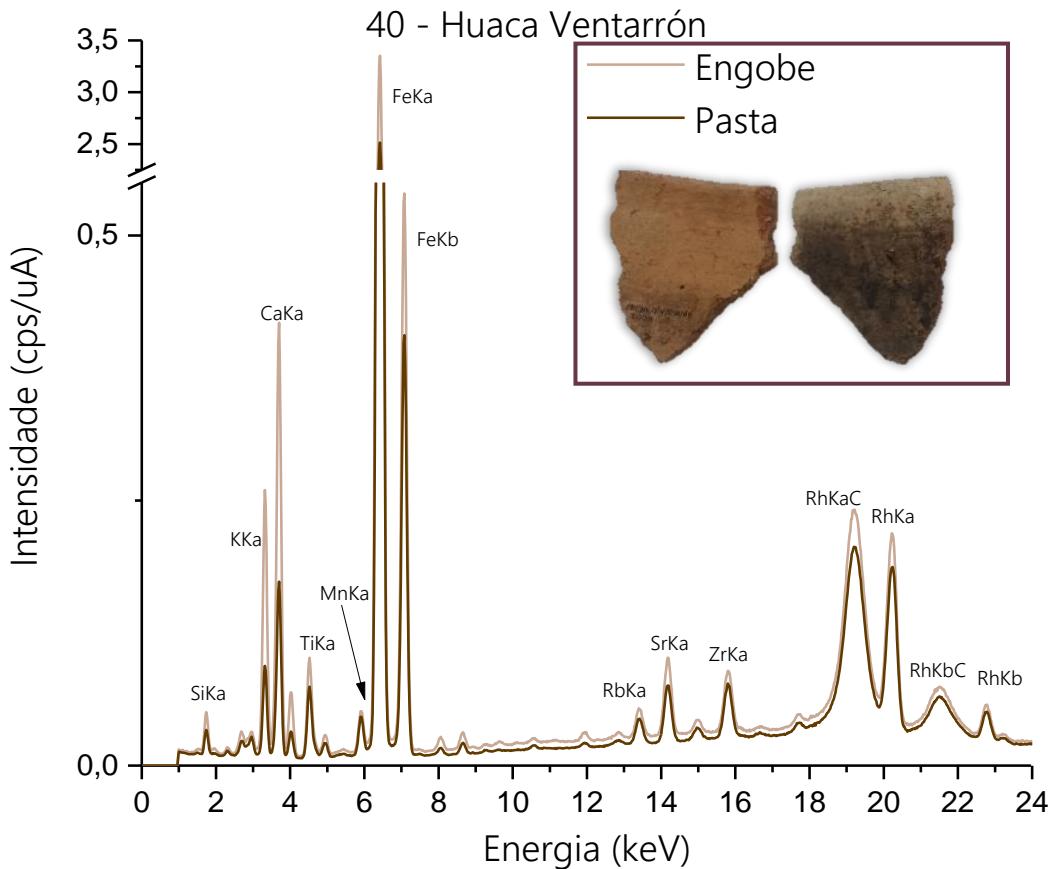


Figura 232 – Espectros referente a amostra 41.

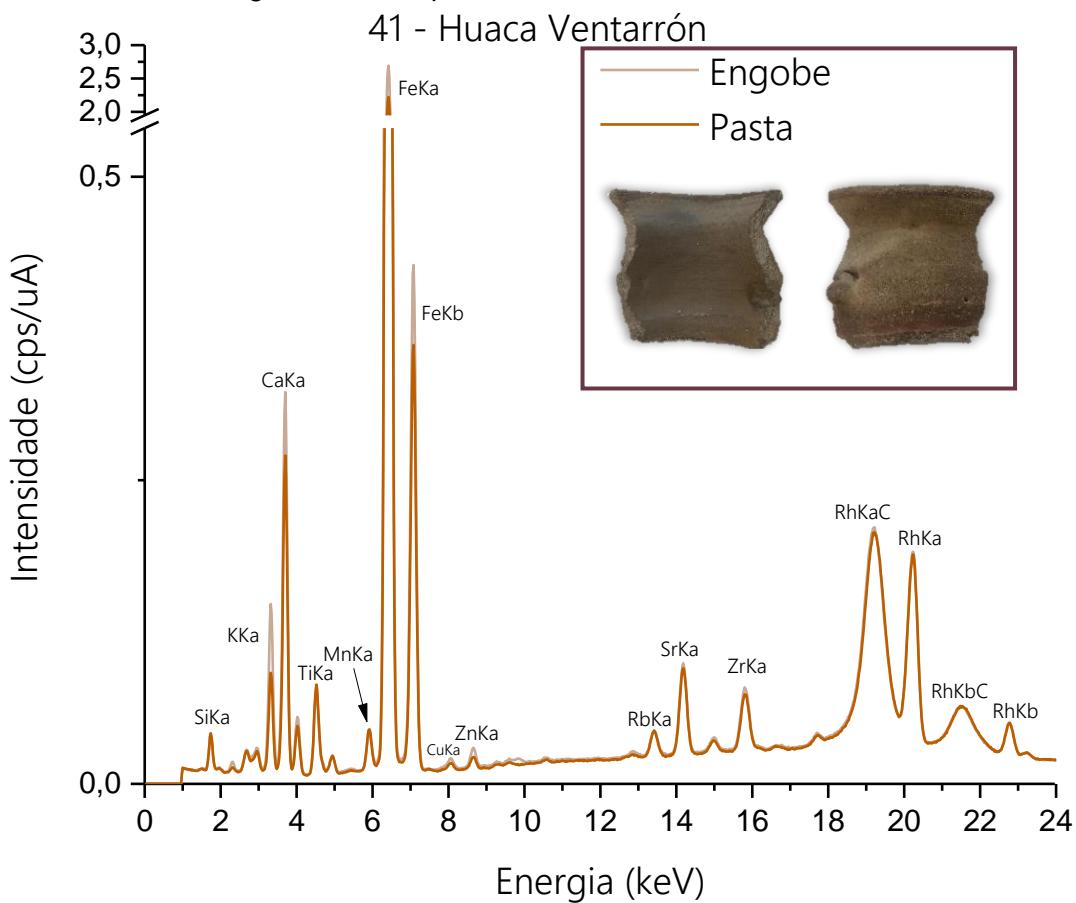


Figura 233 – Espectros referente a amostra 44A.

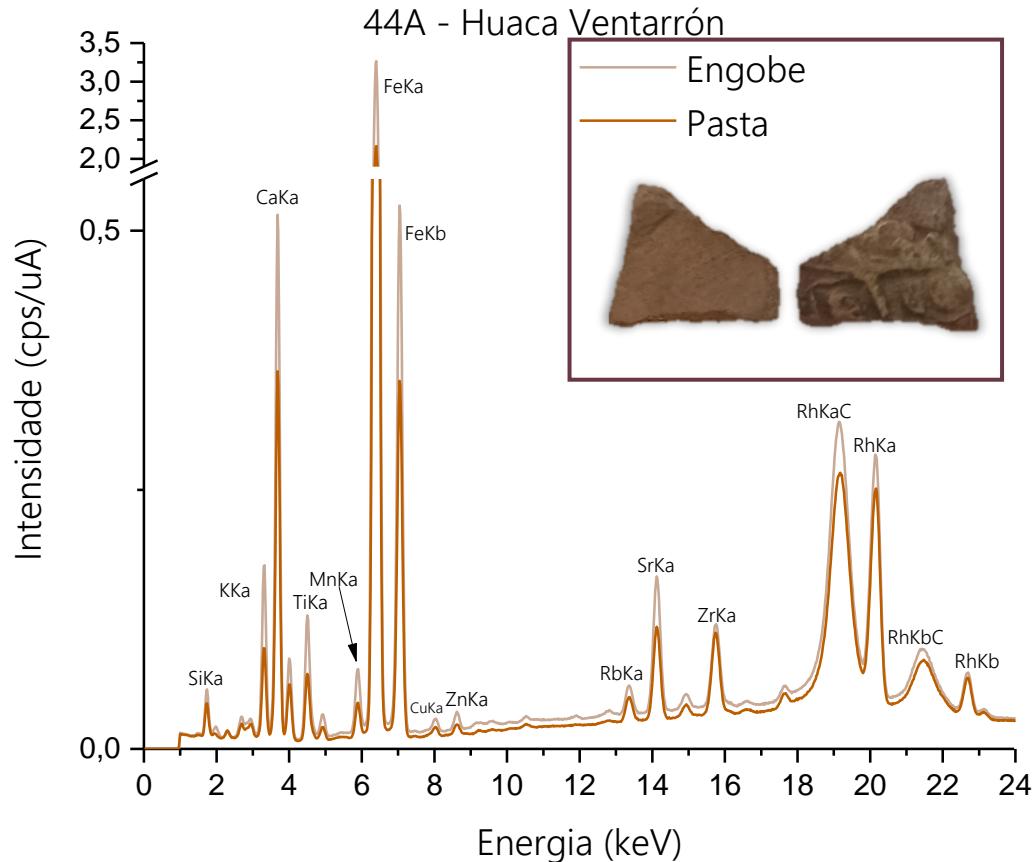


Figura 234 – Espectros referente a amostra 44B.

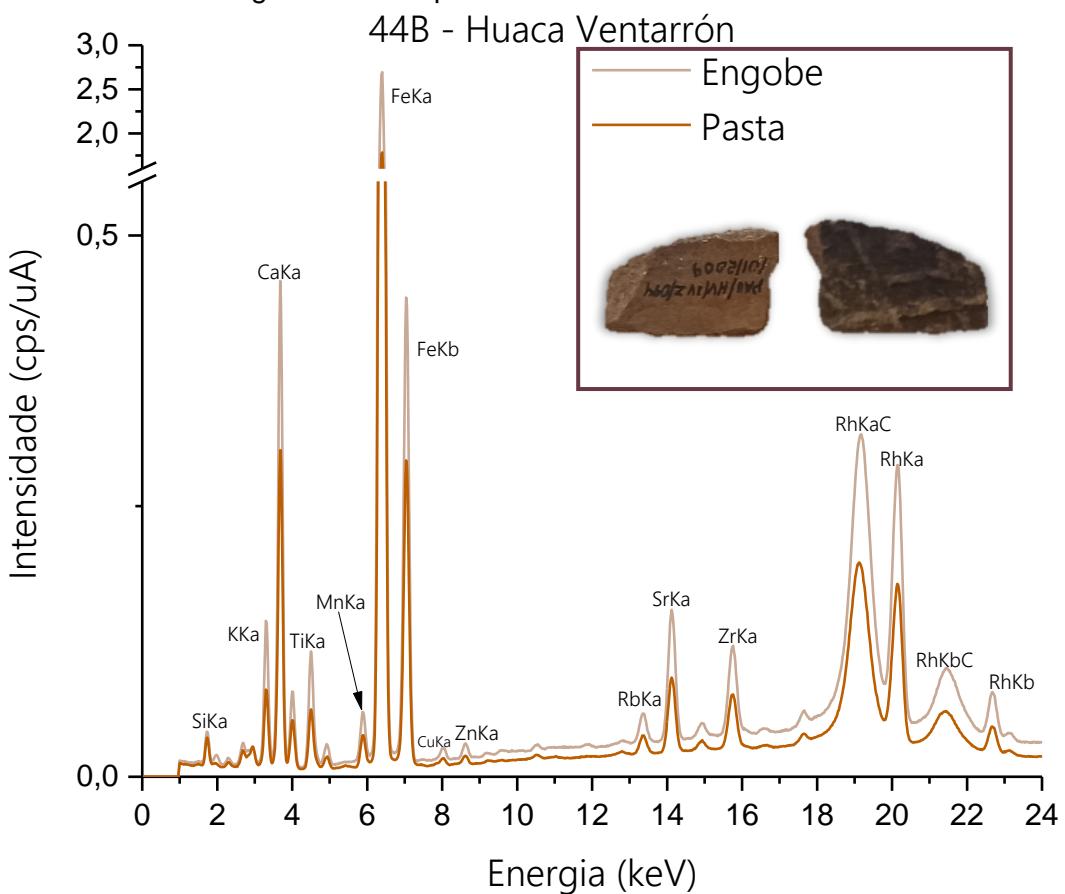


Figura 235 – Espectros referente a amostra 46A.

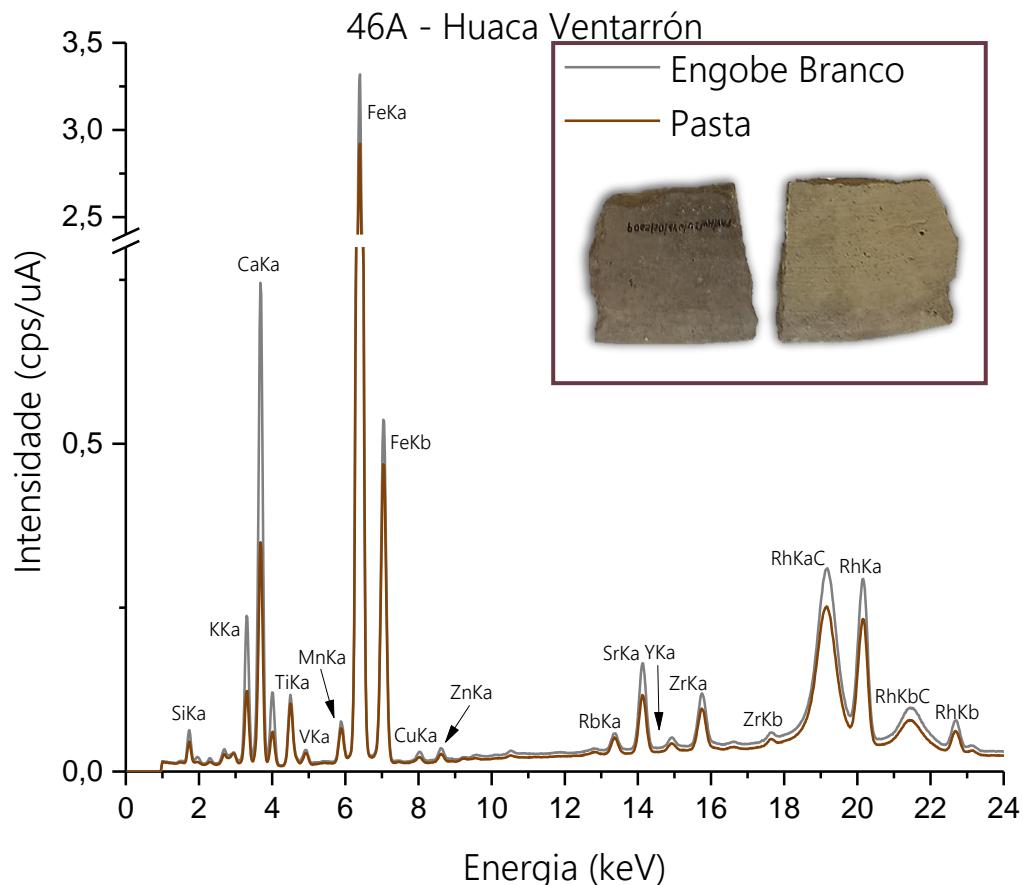


Figura 236 – Espectros referente a amostra 46B.

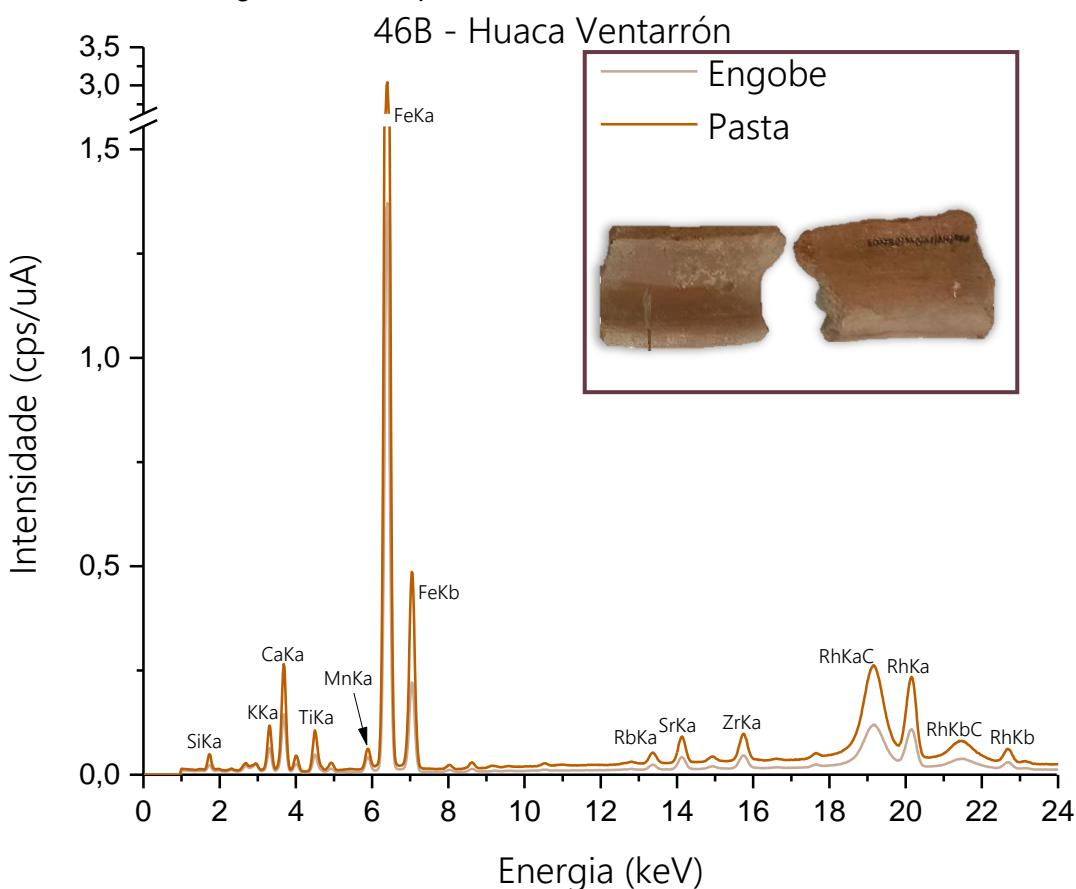


Figura 237 – Espectros referente a amostra 46C

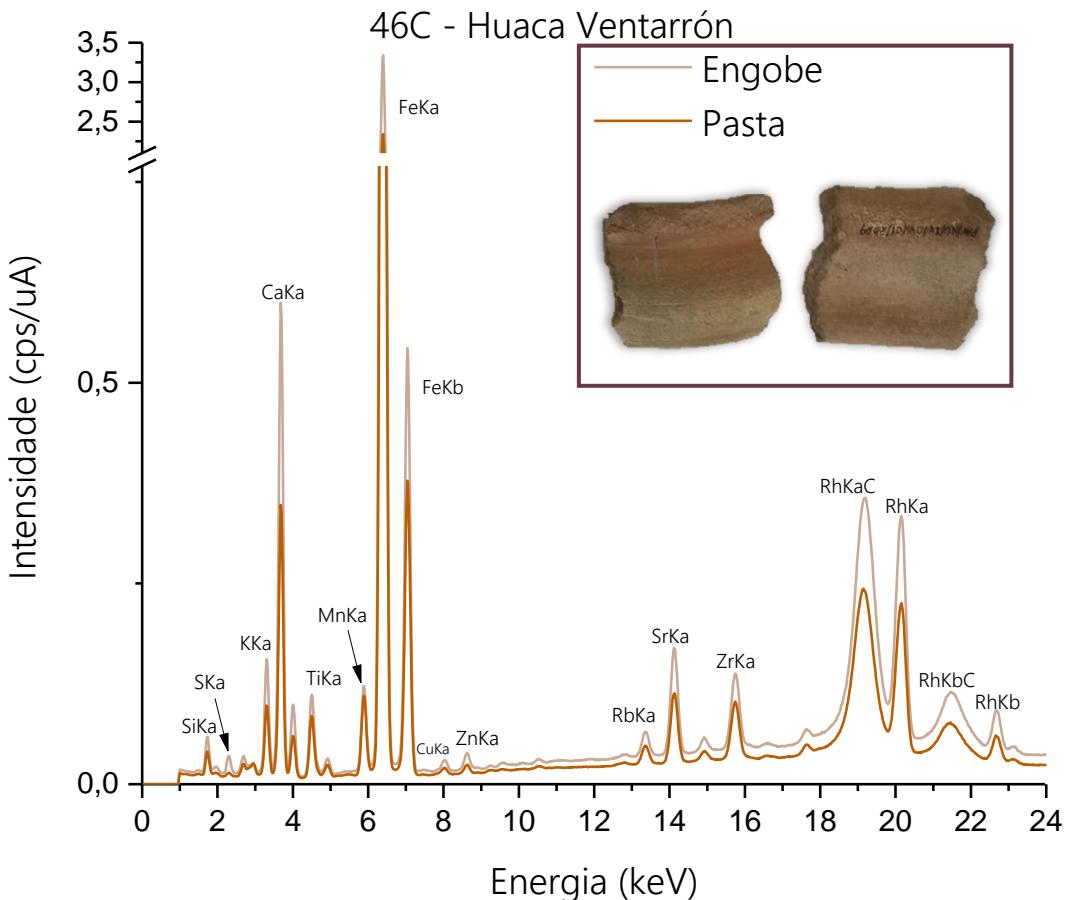


Figura 238 – Espectros referente a amostra 46D.

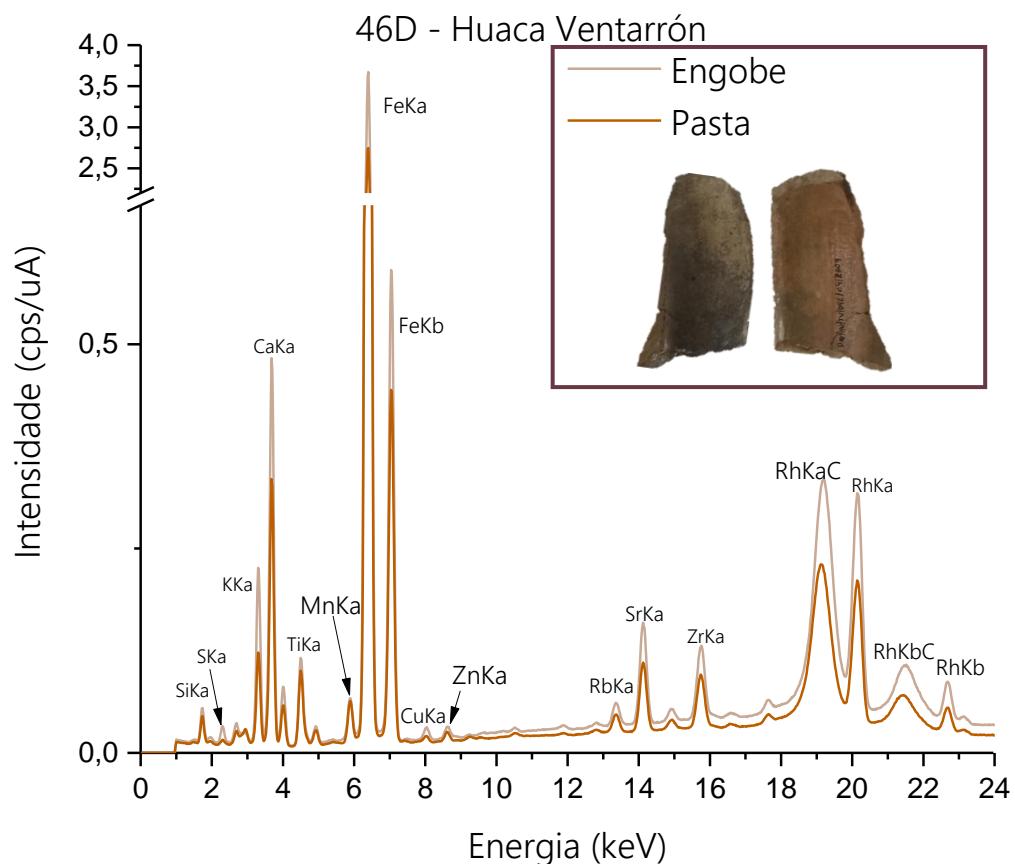


Figura 239 – Espectros referente a amostra 47A.
47A - Huaca Ventarrón

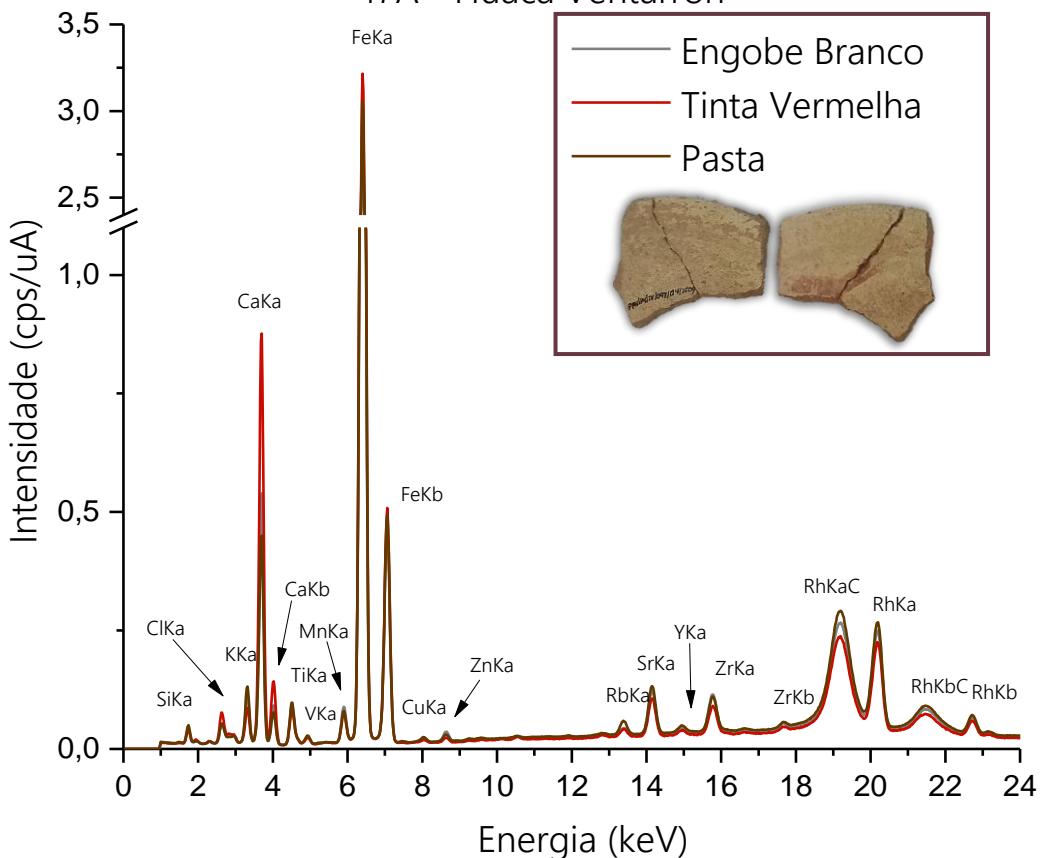


Figura 240 – Espectros referente a amostra 47B.
47B - Huaca Ventarrón

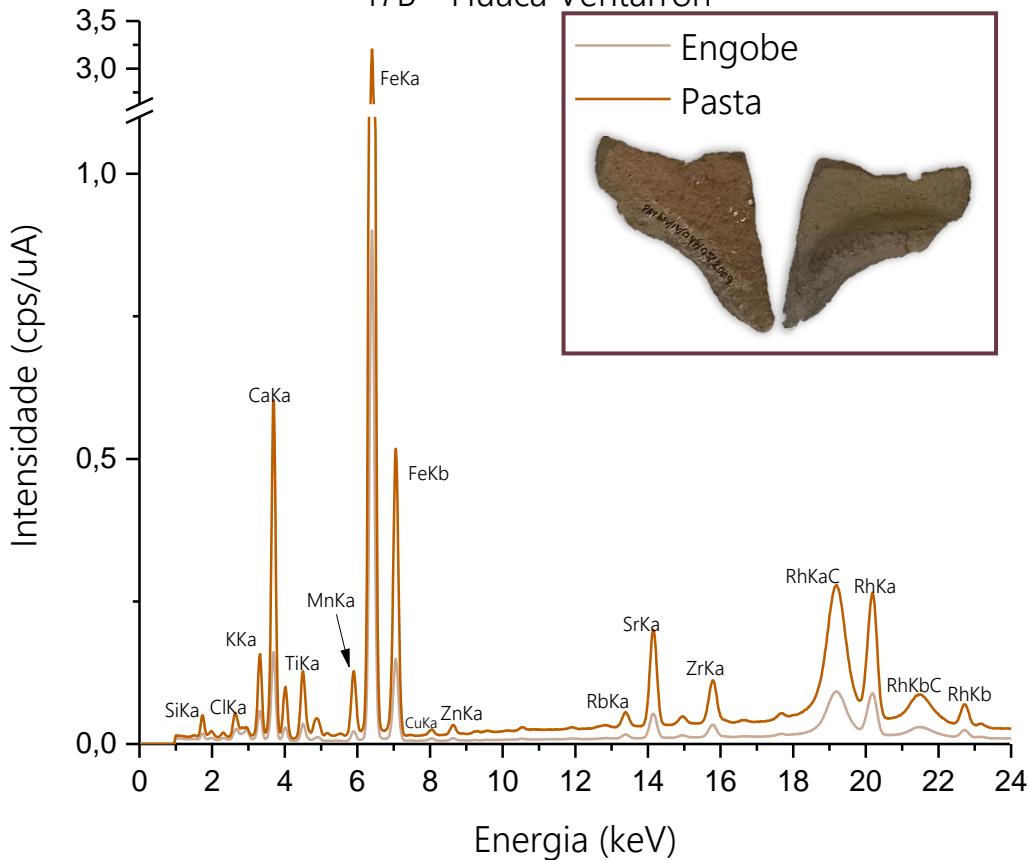


Figura 241 – Espectros referente a amostra 47C.

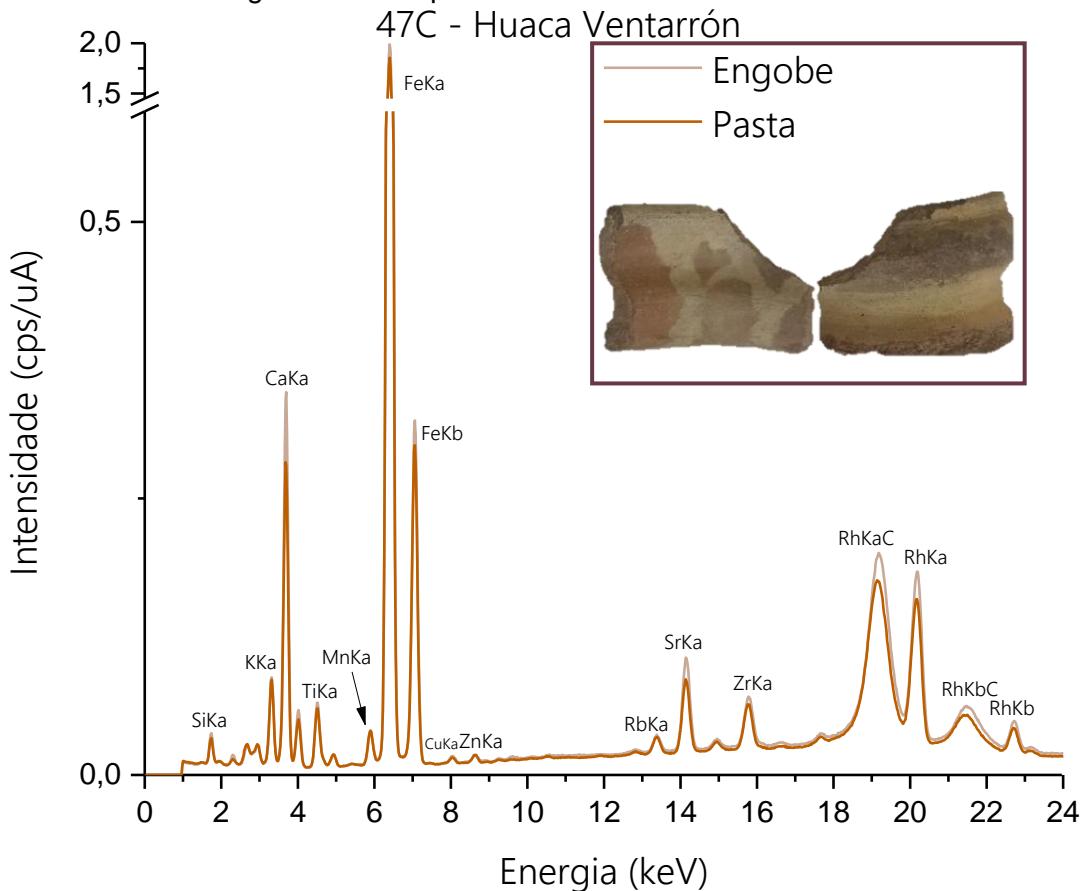


Figura 242 – Espectros referente a amostra 47D.

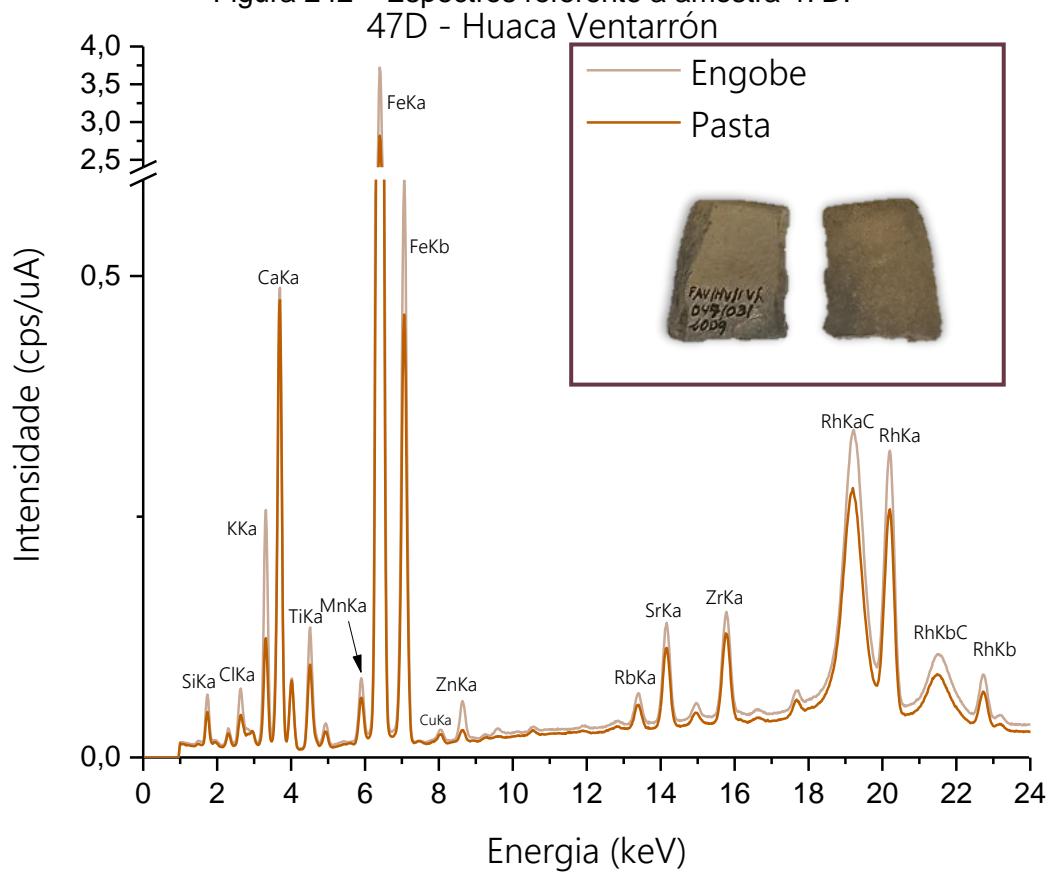


Figura 243 – Espectros referente a amostra 47E.
47E - Huaca Ventarrón

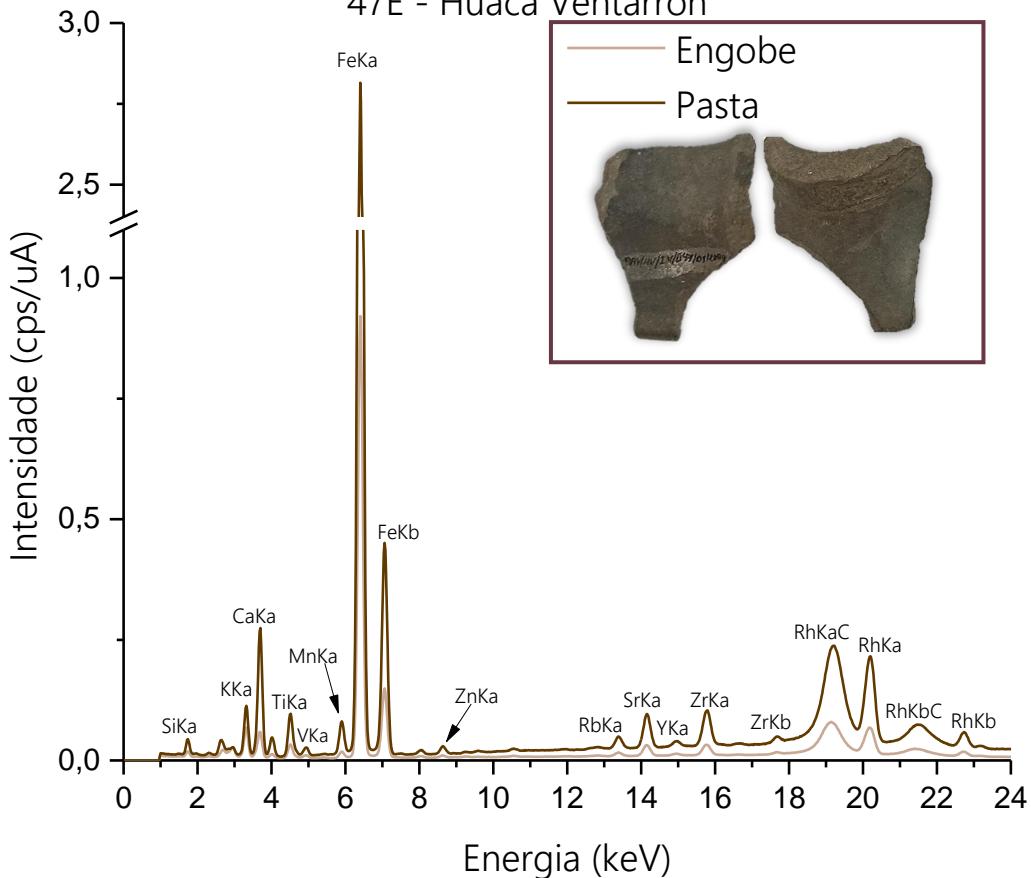


Figura 244 – Espectros referente a amostra 52.
52 - Huaca Ventarrón

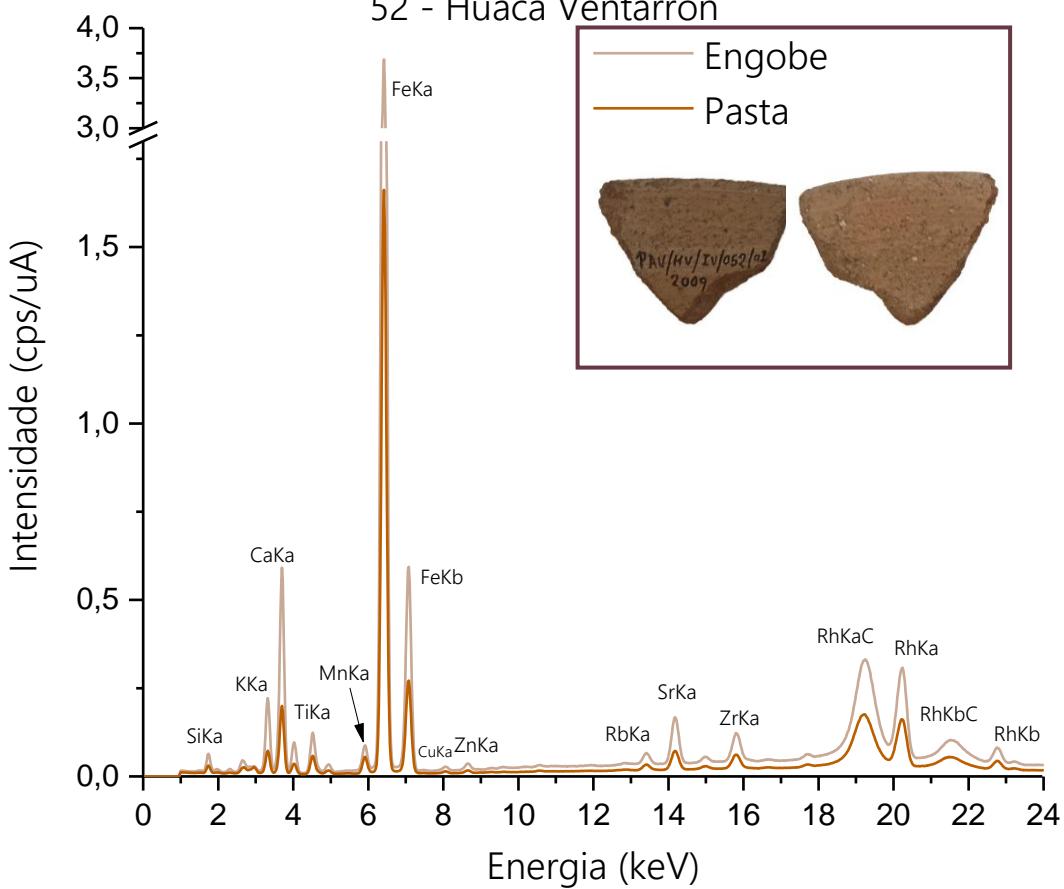


Figura 245 – Espectros referente a amostra 60A.
60A - Huaca Ventarrón

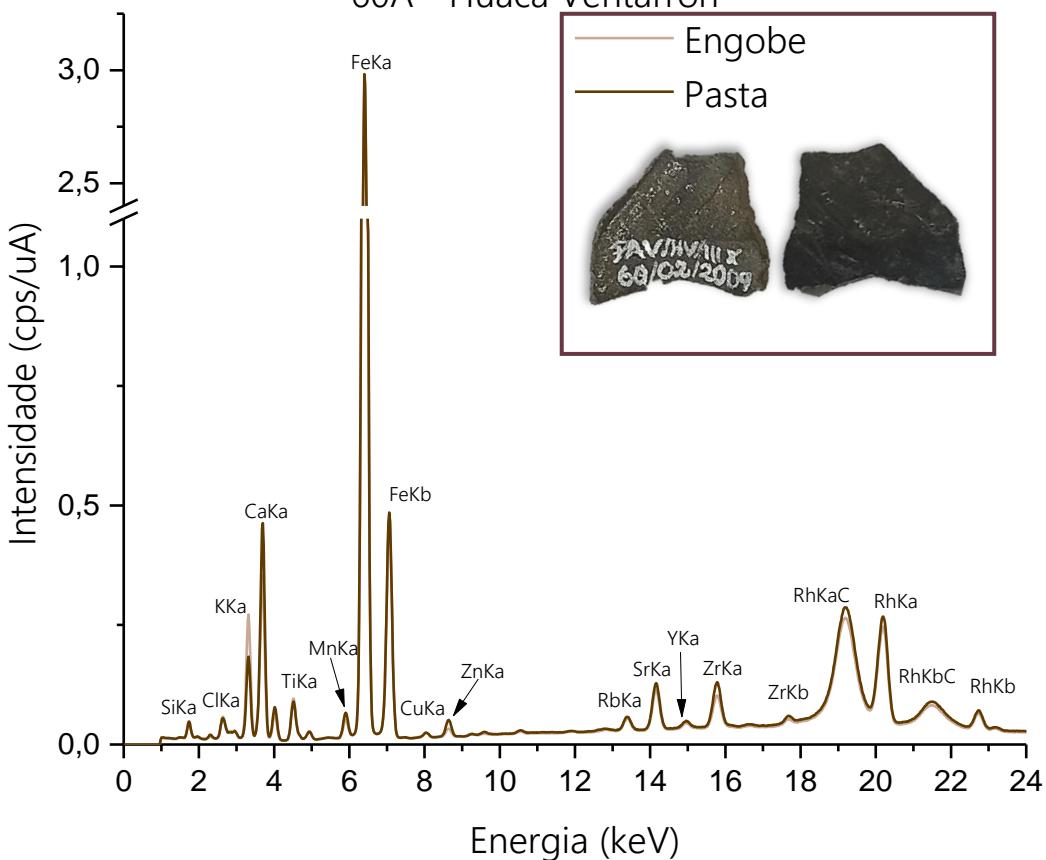


Figura 246 – Espectros referente a amostra 60B.

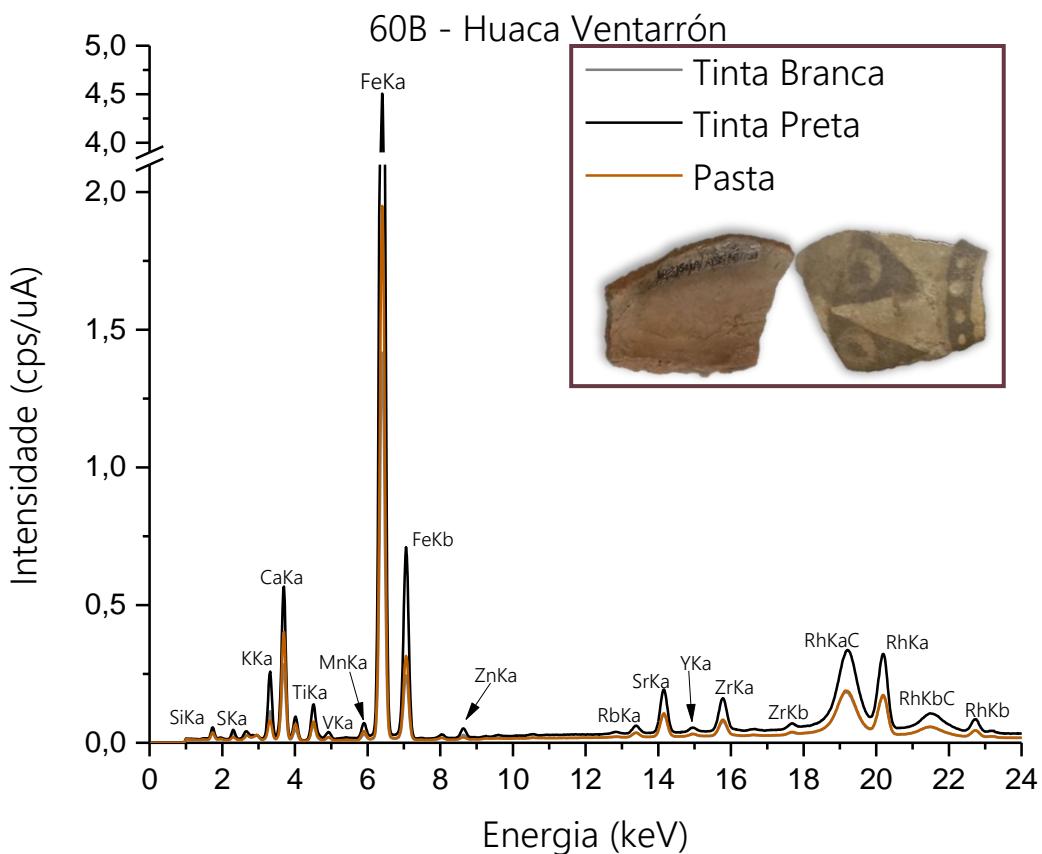


Figura 247 – Espectros referente a amostra 60C.

60C - Huaca Ventarrón

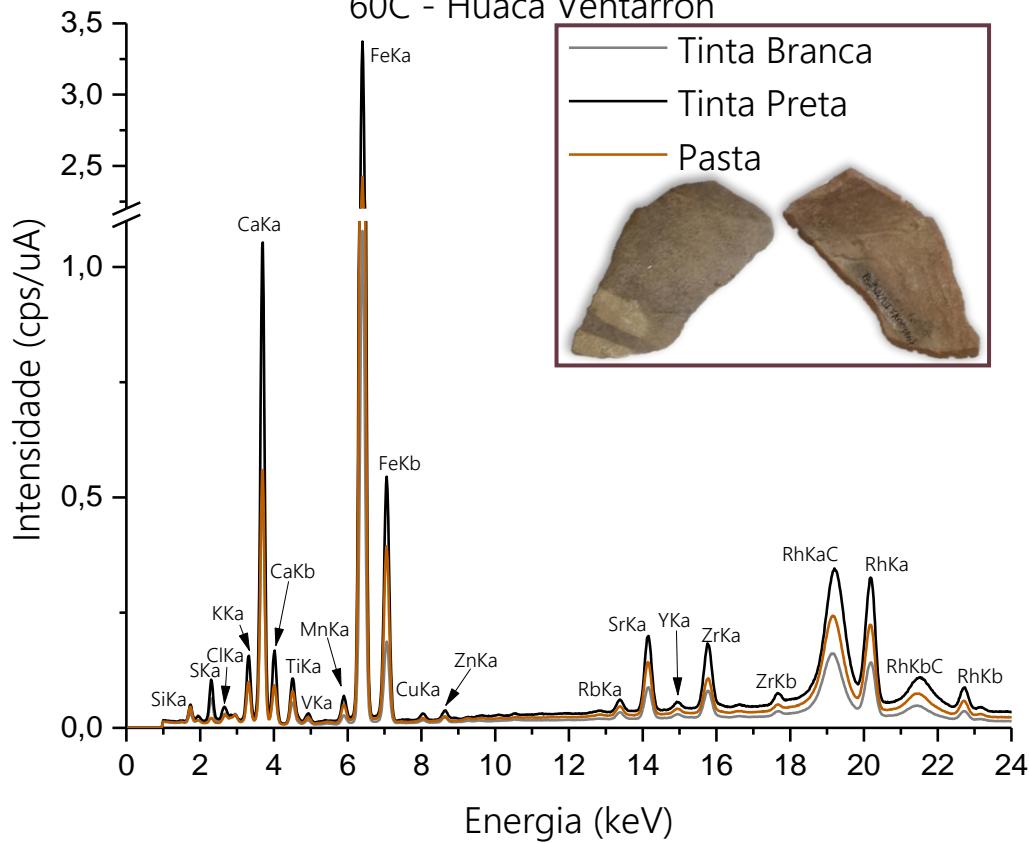


Figura 248 – Espectros referente a amostra 63A.

63A - Huaca Ventarrón

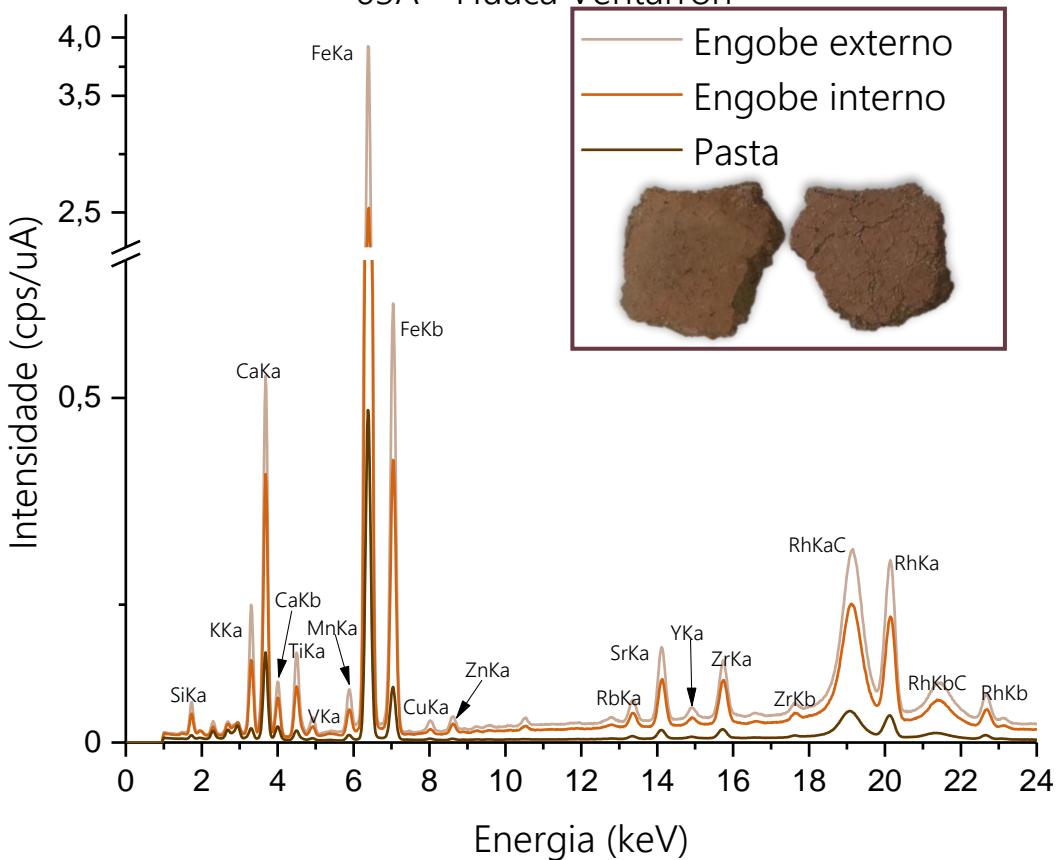


Figura 249 – Espectros referente a amostra 63B.

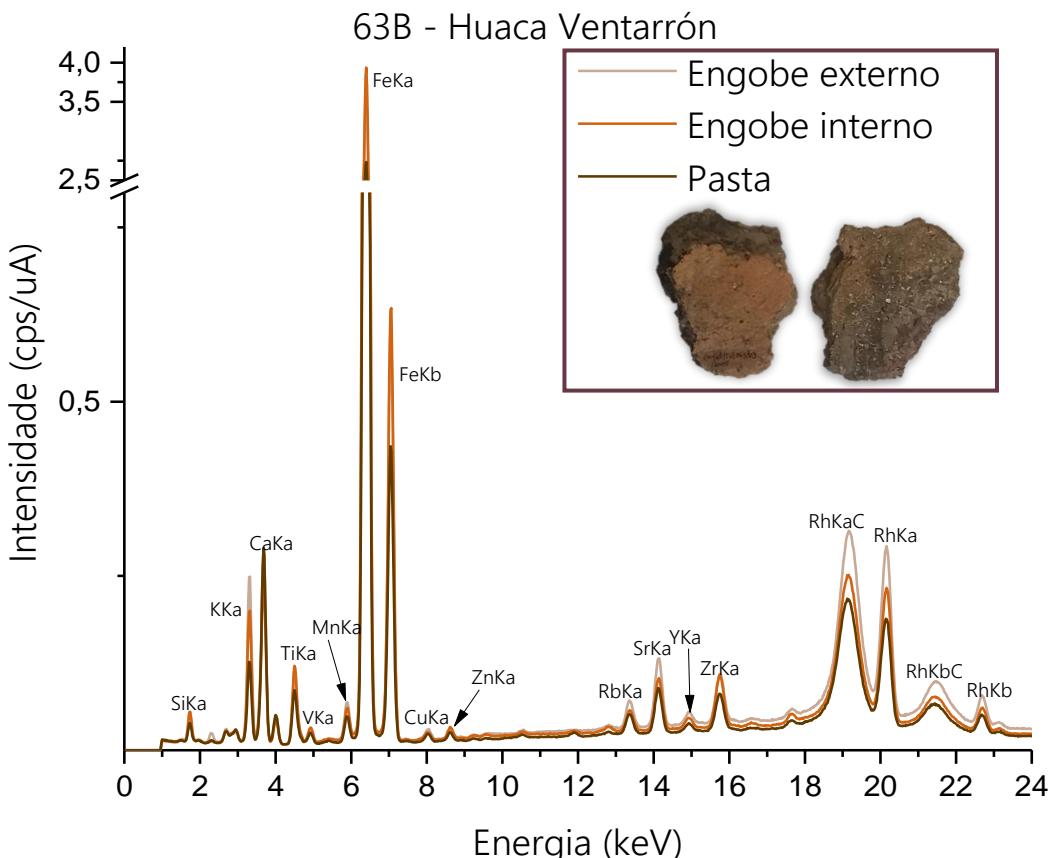


Figura 250 – Espectros referente a amostra 63C.

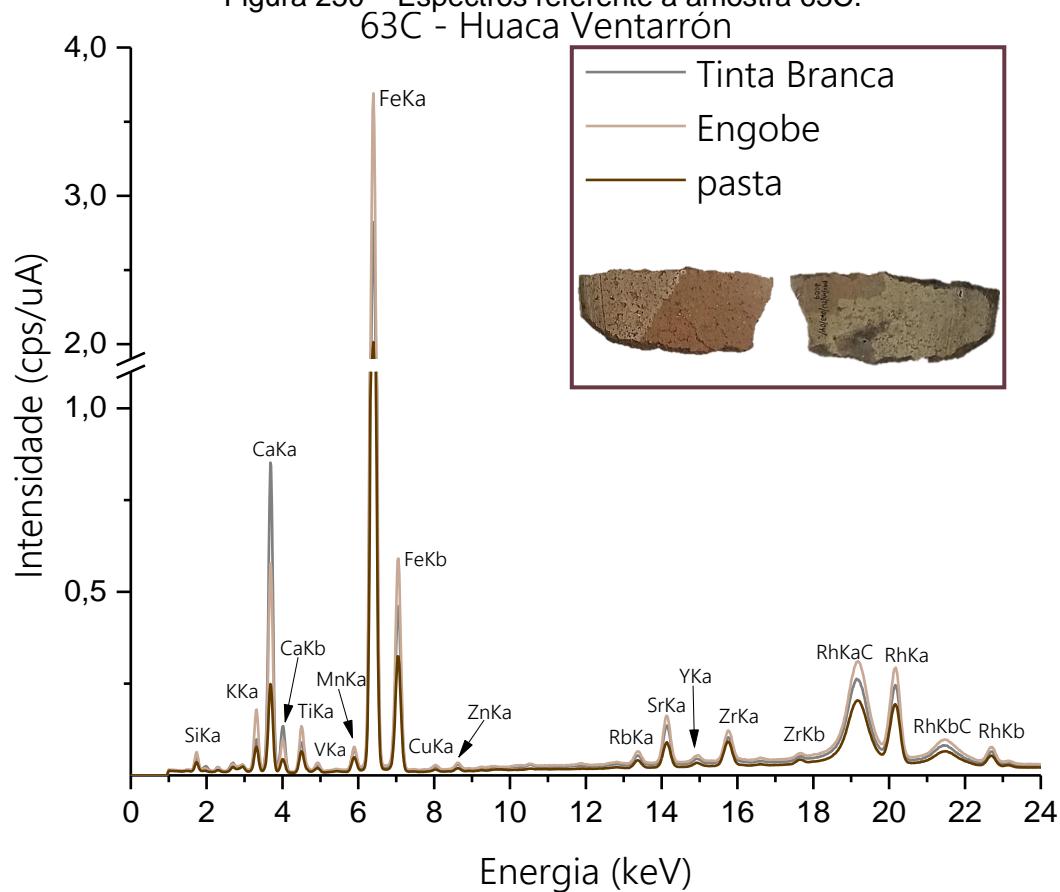


Figura 251 – Espectros referente a amostra 63D.

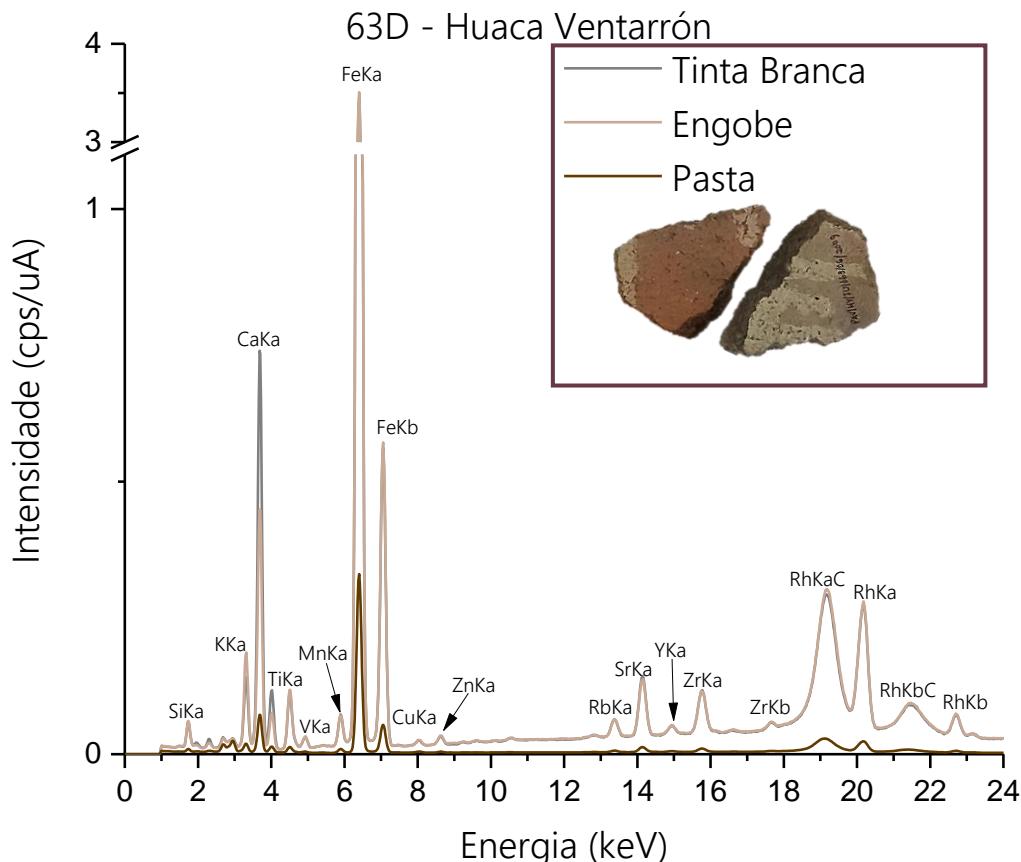


Figura 252 – Espectros referente a amostra 63E.

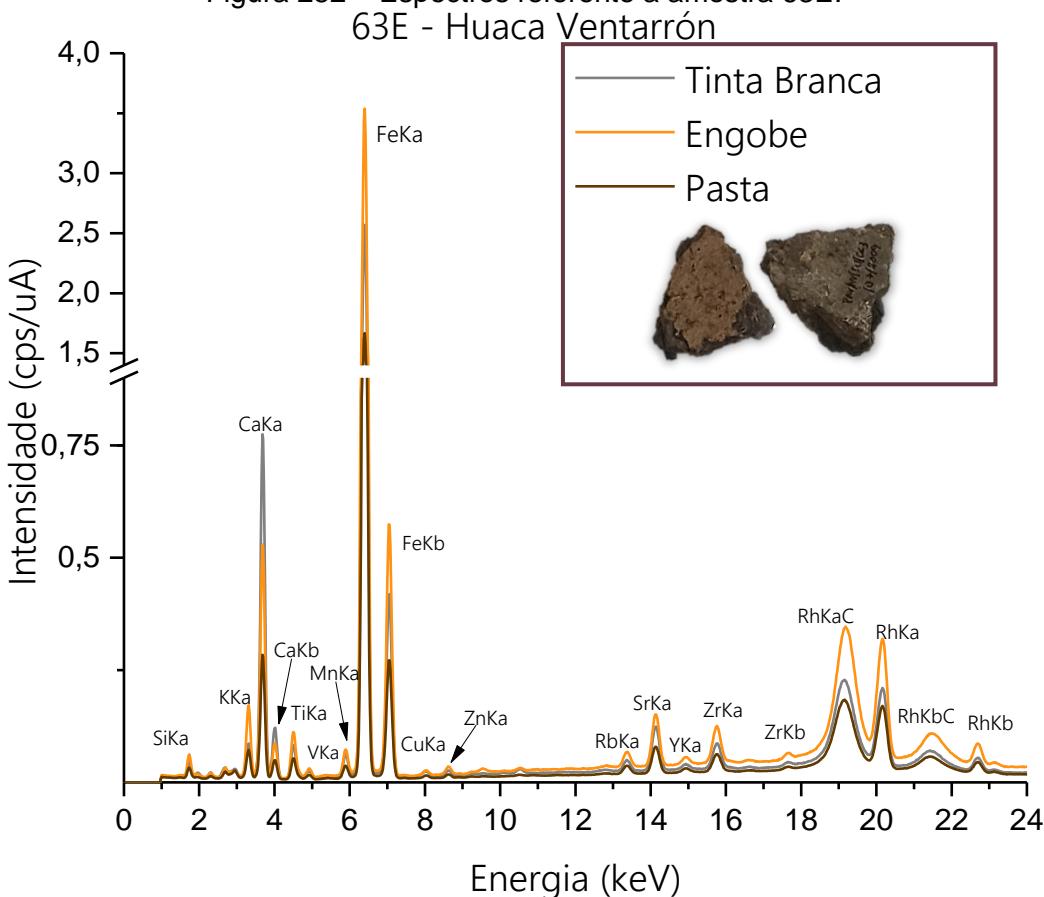


Figura 253 – Espectros referente a amostra 63F.
63F - Huaca Ventarrón

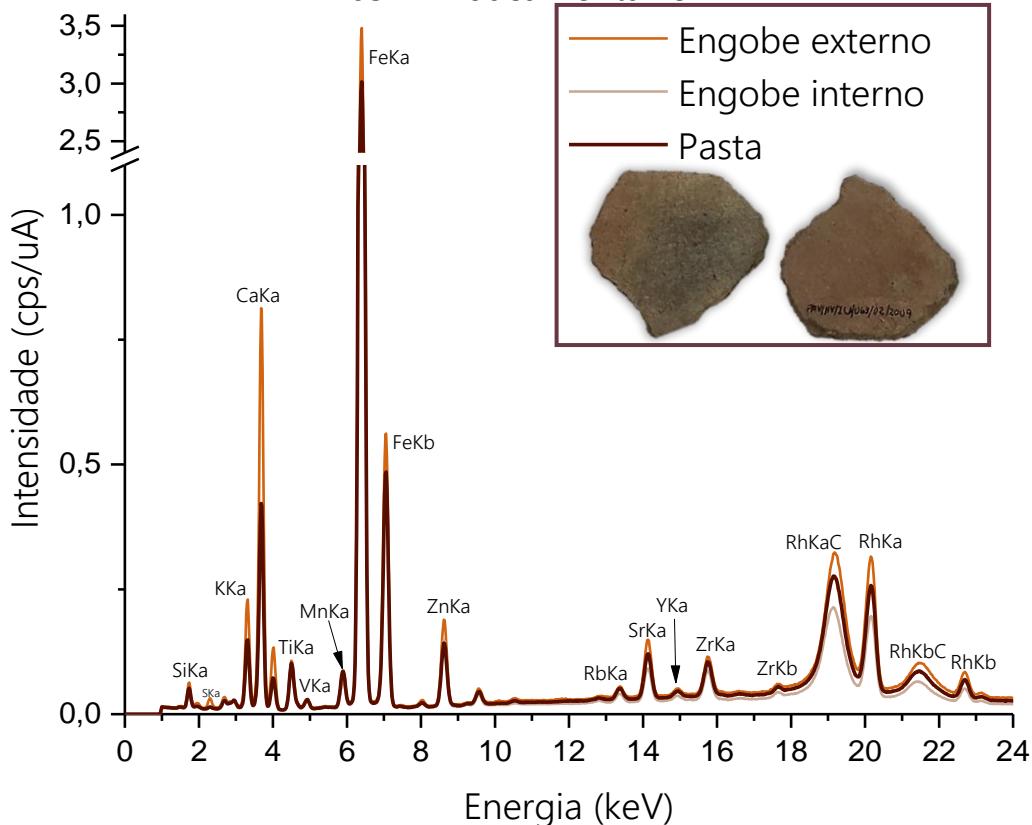


Figura 254 – Espectros referente a amostra 66A.
66A - Huaca Ventarrón

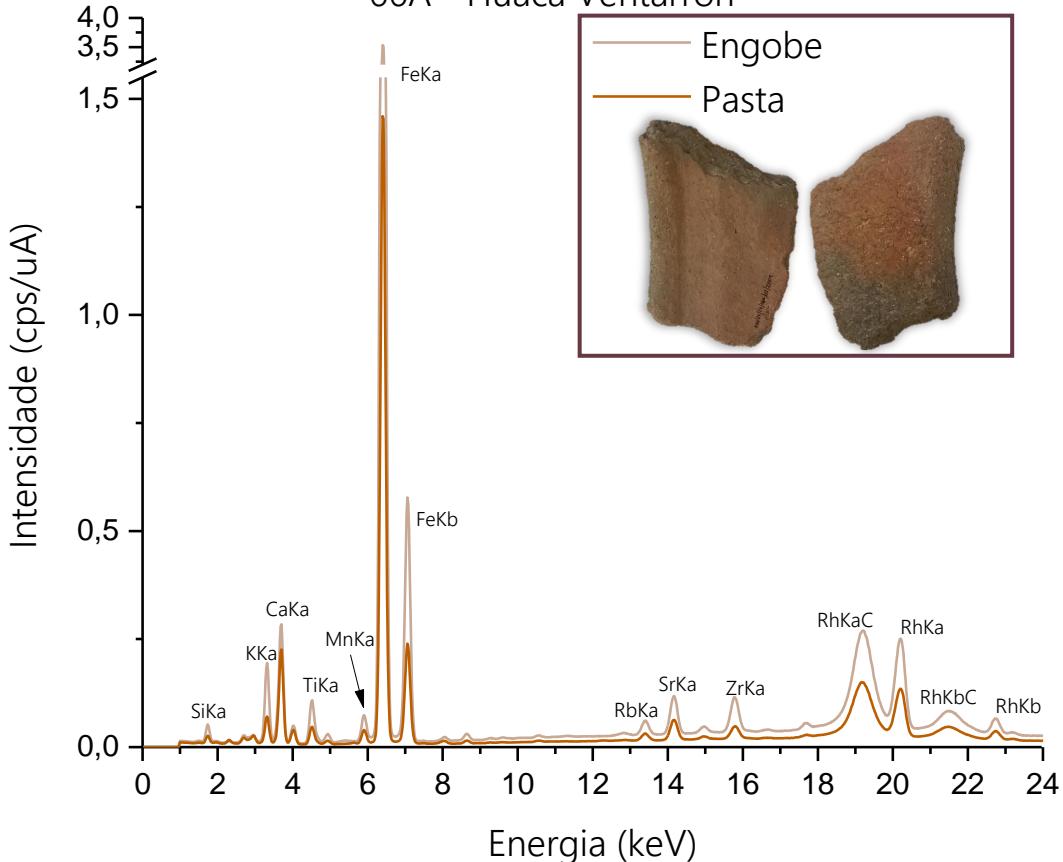


Figura 255 – Espectros referente a amostra 66B.
66B - Huaca Ventarrón

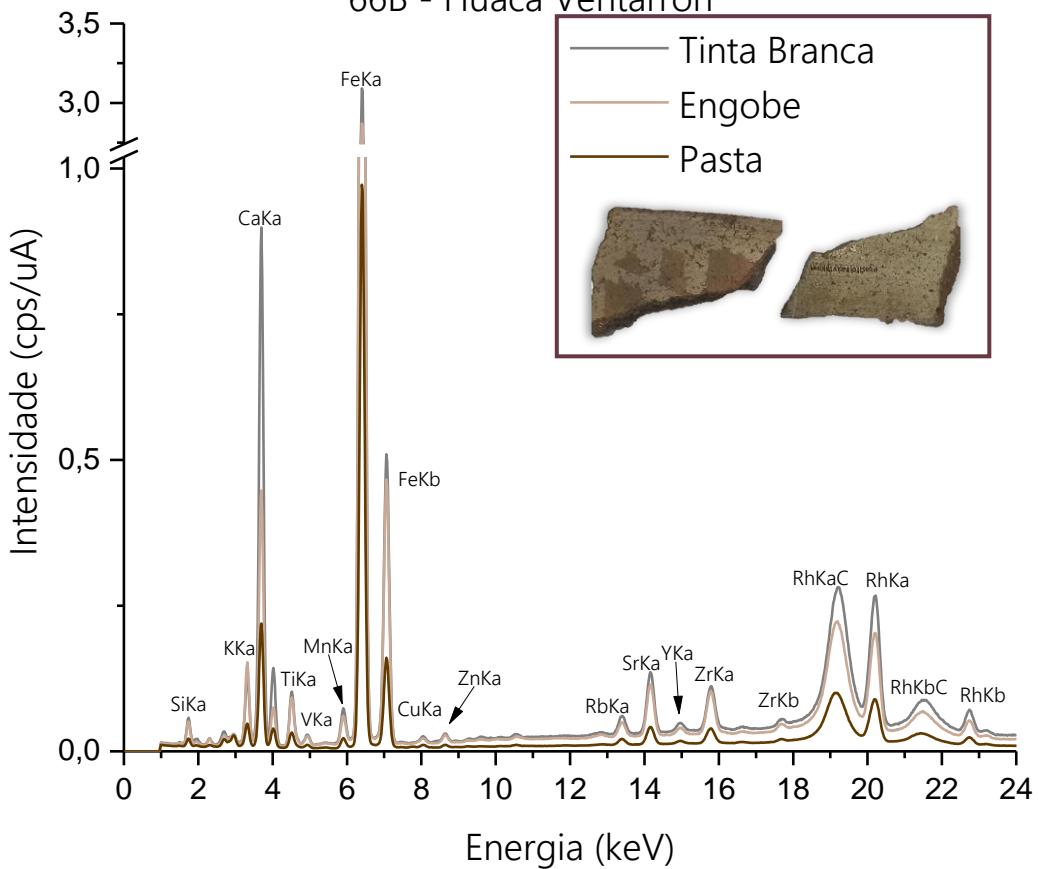


Figura 256 – Espectros referente a amostra 67A.

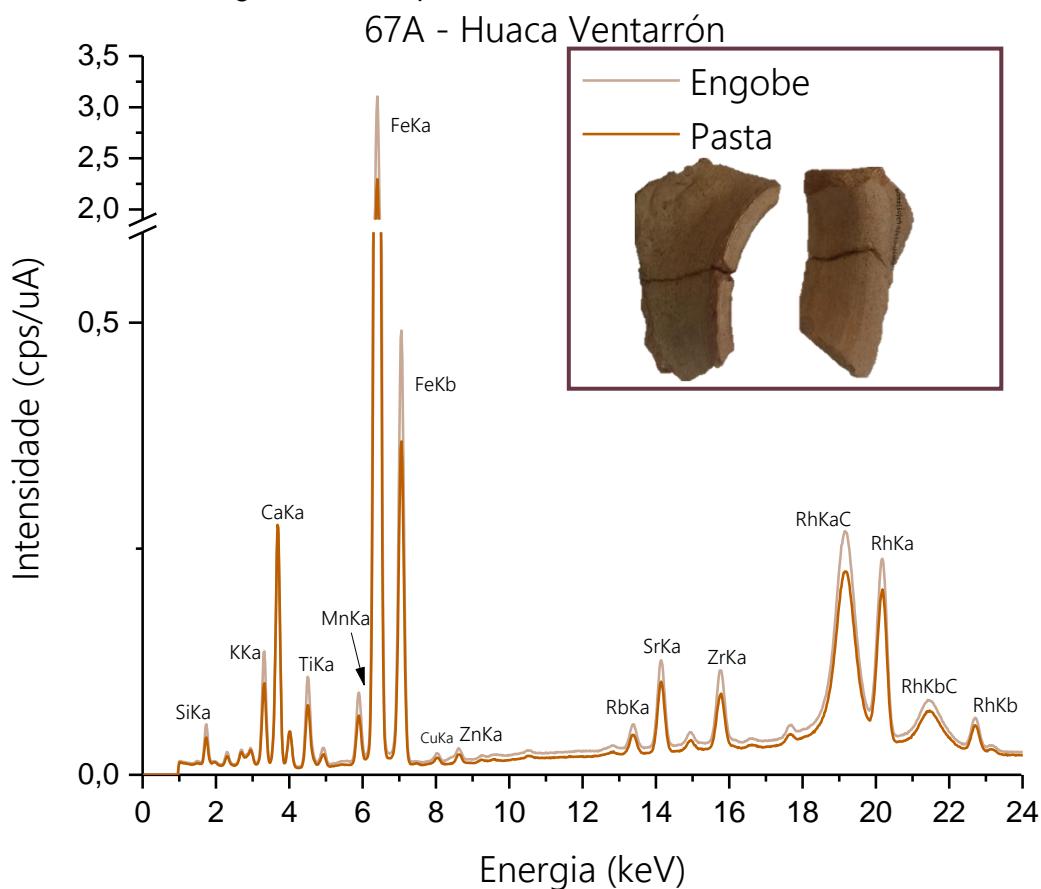


Figura 257 – Espectros referente a amostra 67B.
67B - Huaca Ventarrón

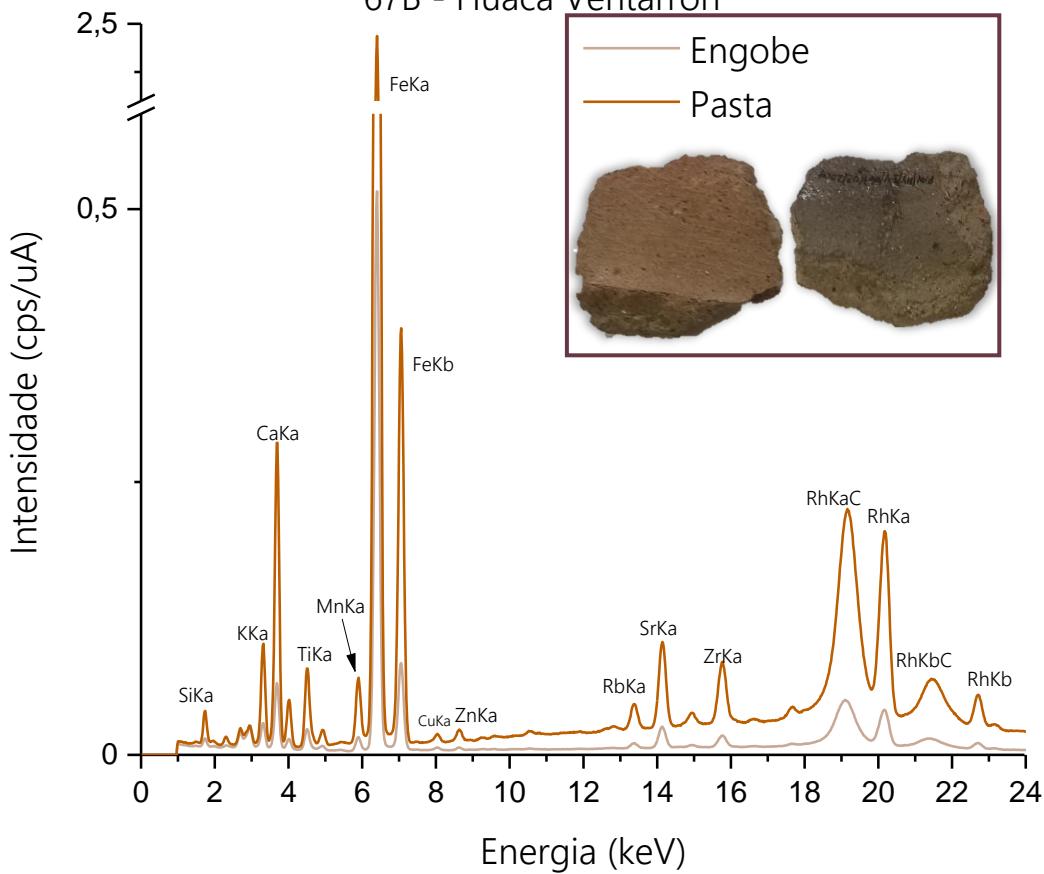


Figura 258 – Espectros referente a amostra 68A.
68A - Huaca Ventarrón

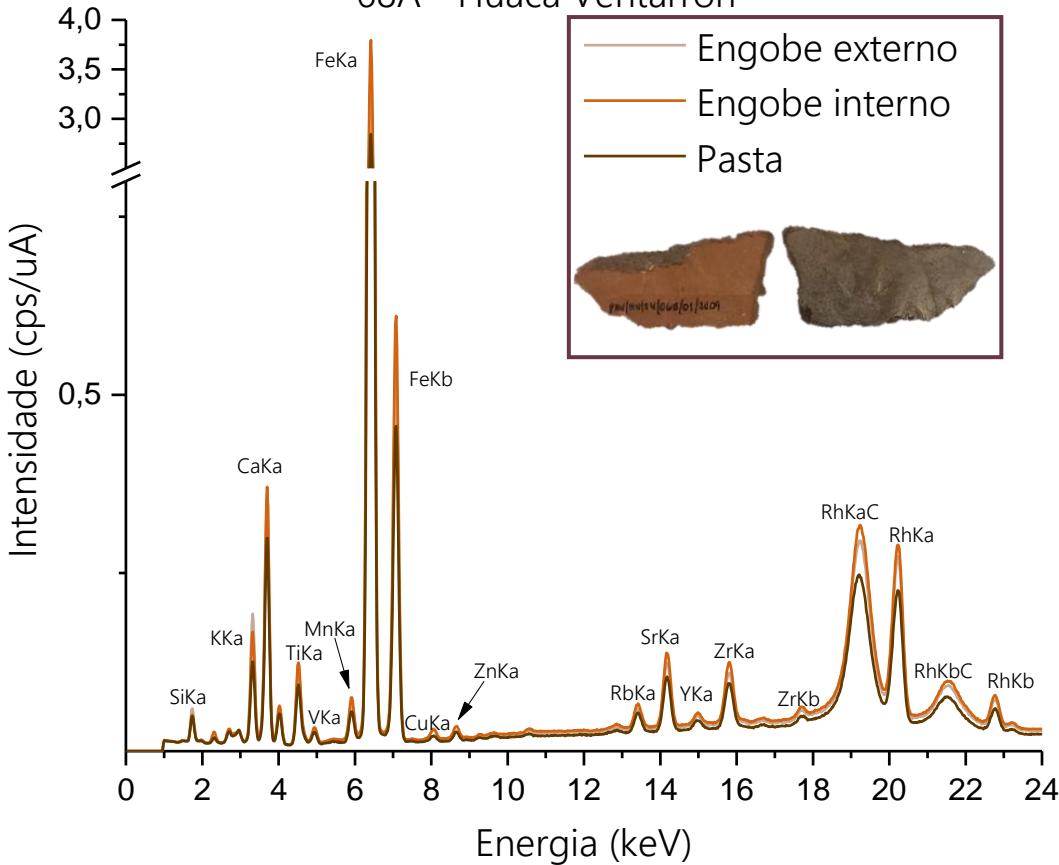


Figura 259 – Espectros referente a amostra 68B.
68B - Huaca Ventarrón

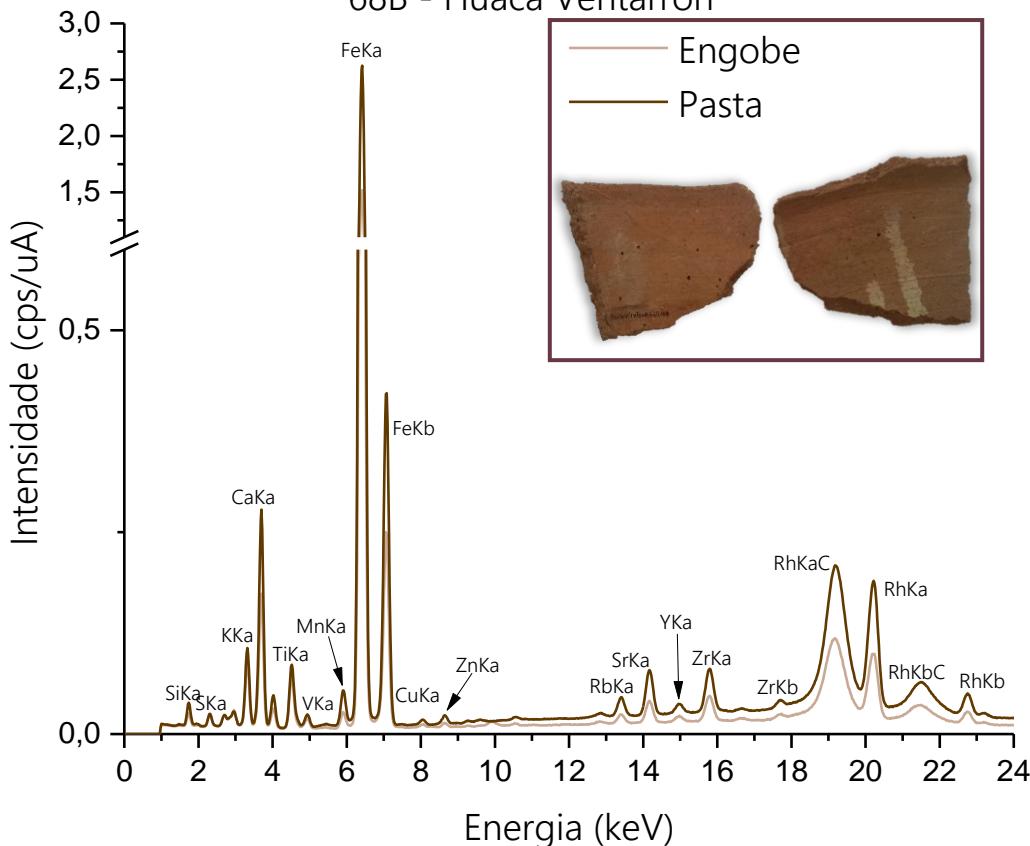


Figura 260 – Espectros referente a amostra 71A.
71A - Huaca Ventarrón

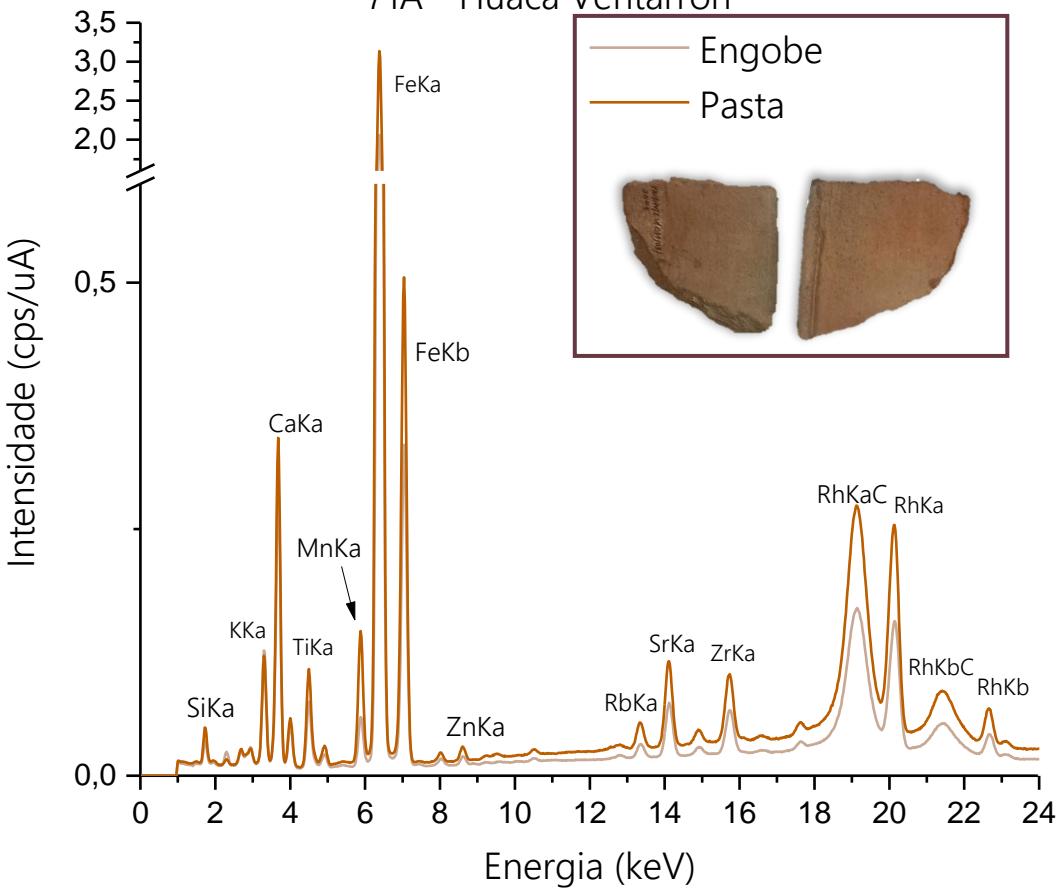


Figura 261 – Espectros referente a amostra 71B.
71B - Huaca Ventarrón

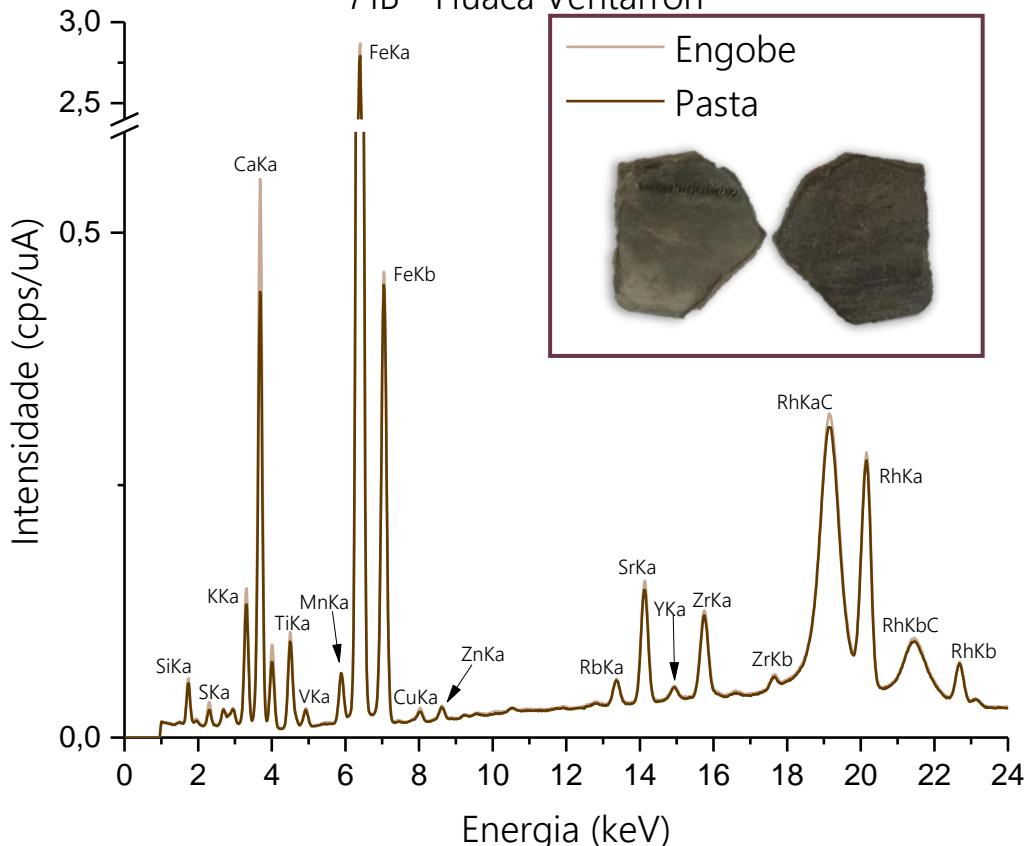


Figura 262 – Espectros referente a amostra 71C.

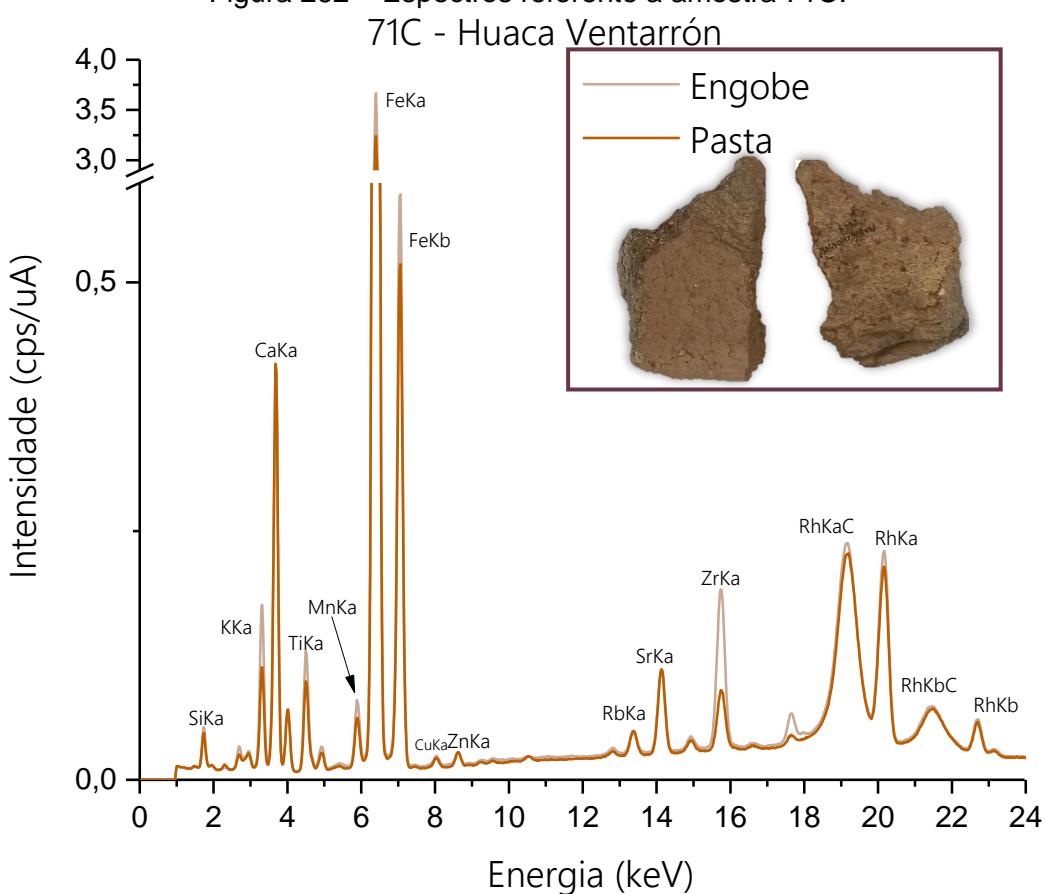


Figura 263 – Espectros referente a amostra 71D.

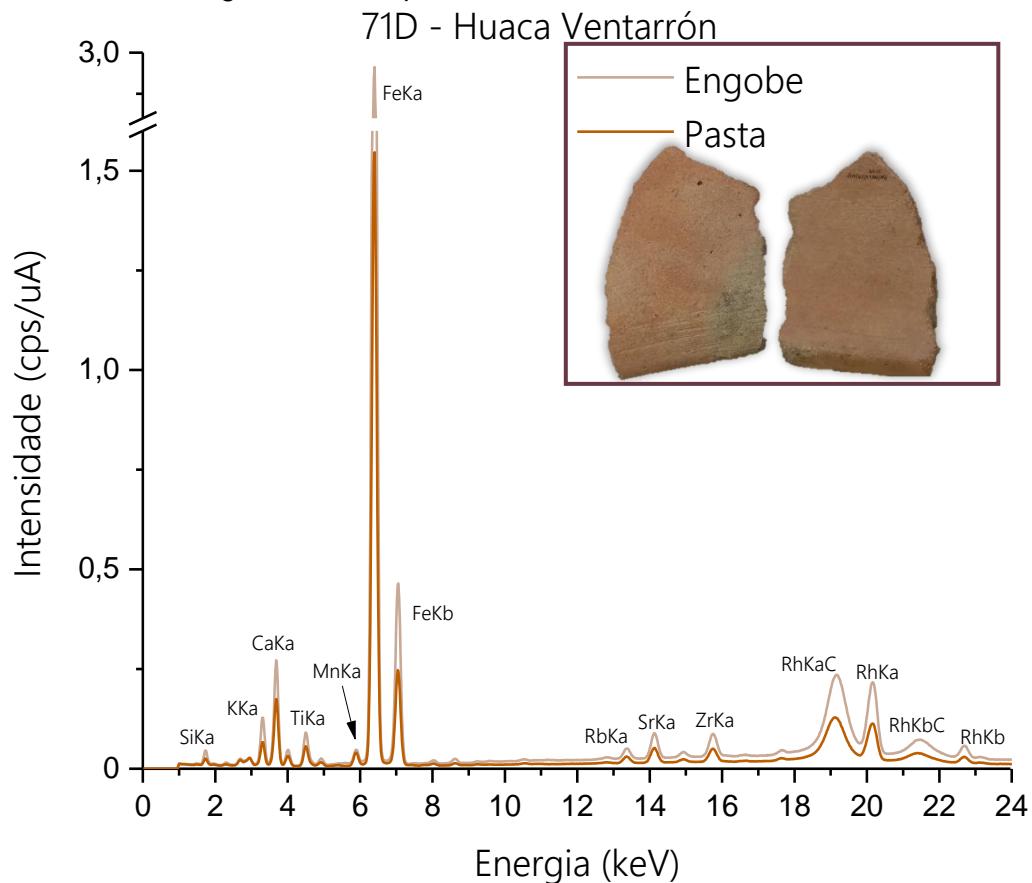


Figura 264 – Espectros referente a amostra 71E.

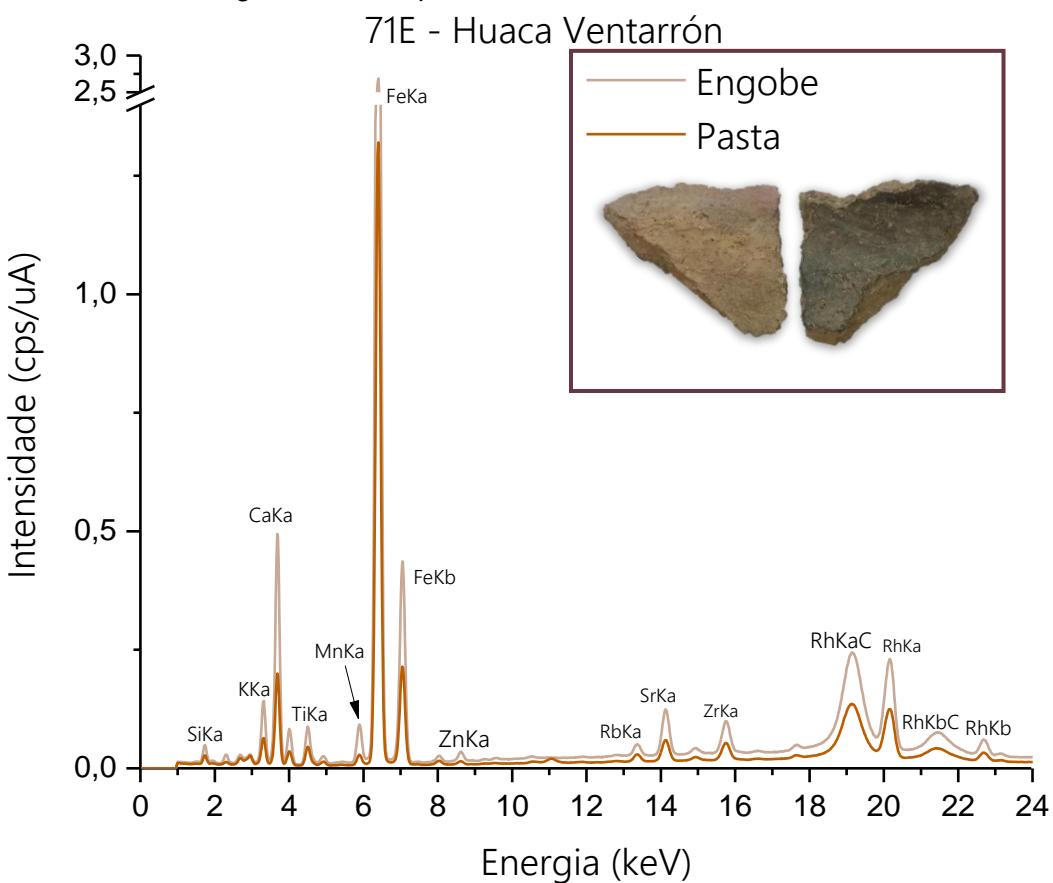


Figura 265 – Espectros referente a amostra 72.
72 - Huaca Ventarrón

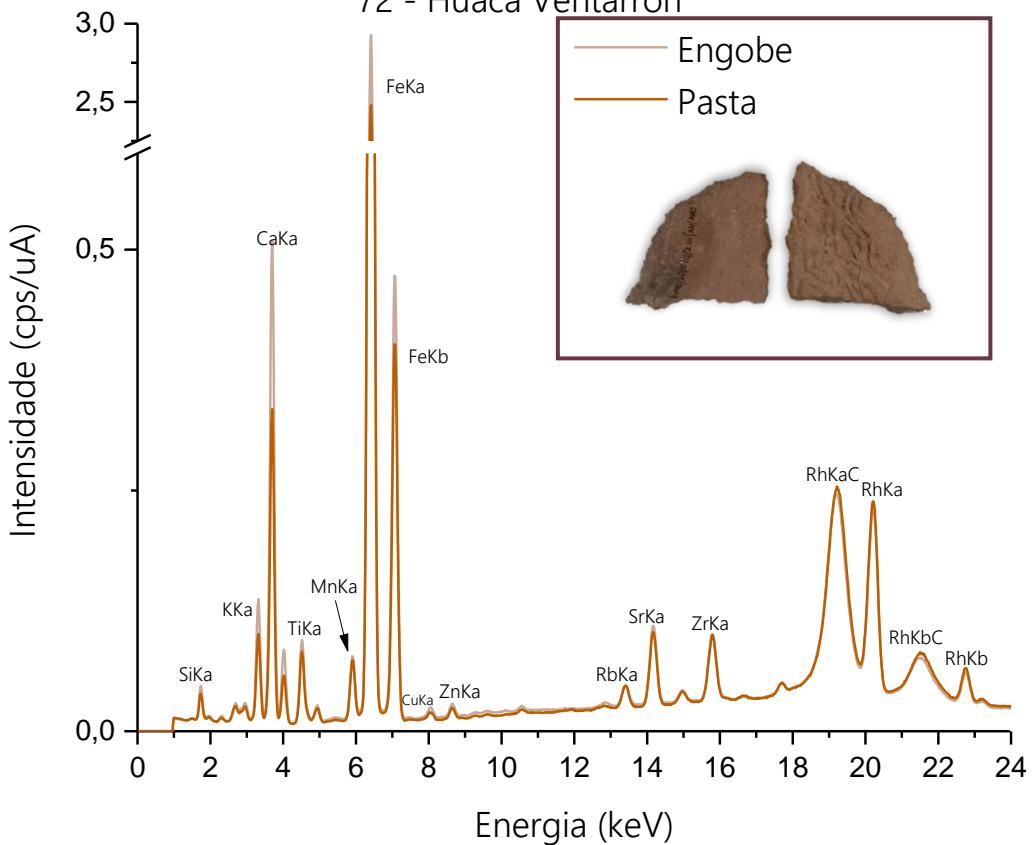


Figura 266 – Espectros referente a amostra 107.
107 - Arenal

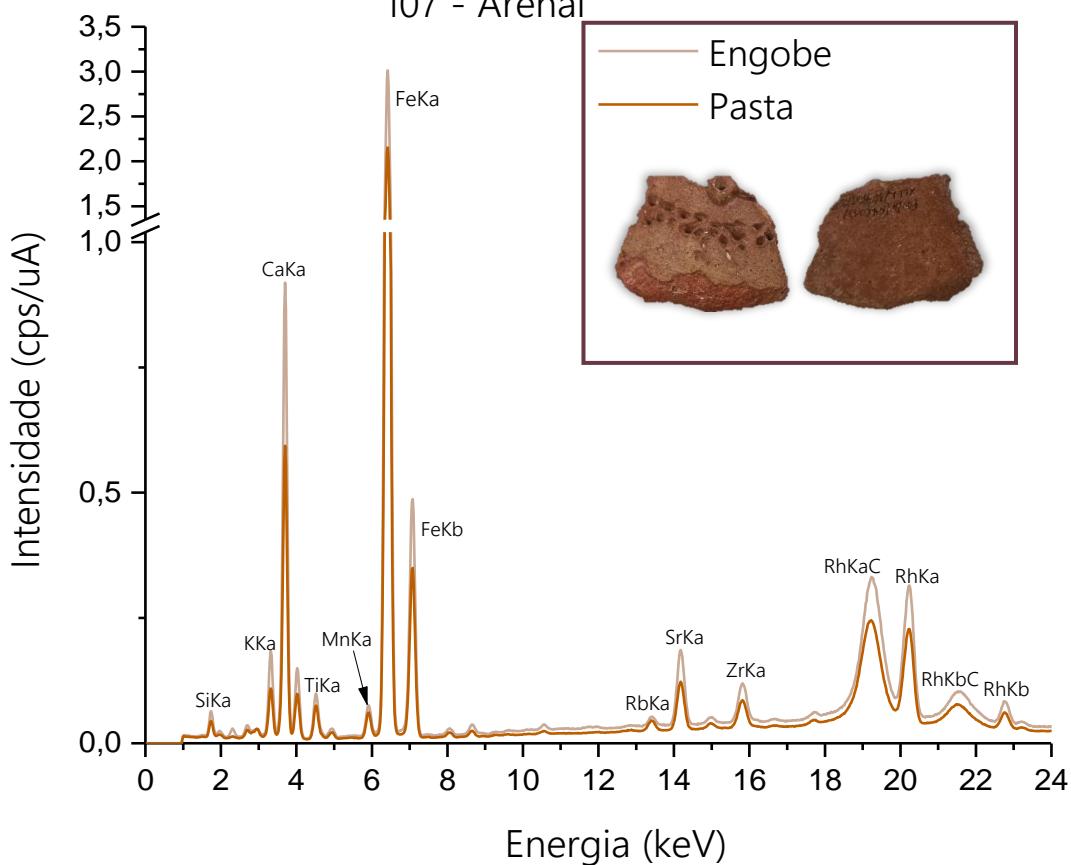


Figura 267 – Espectros referente a amostra 109.
109 - Arenal

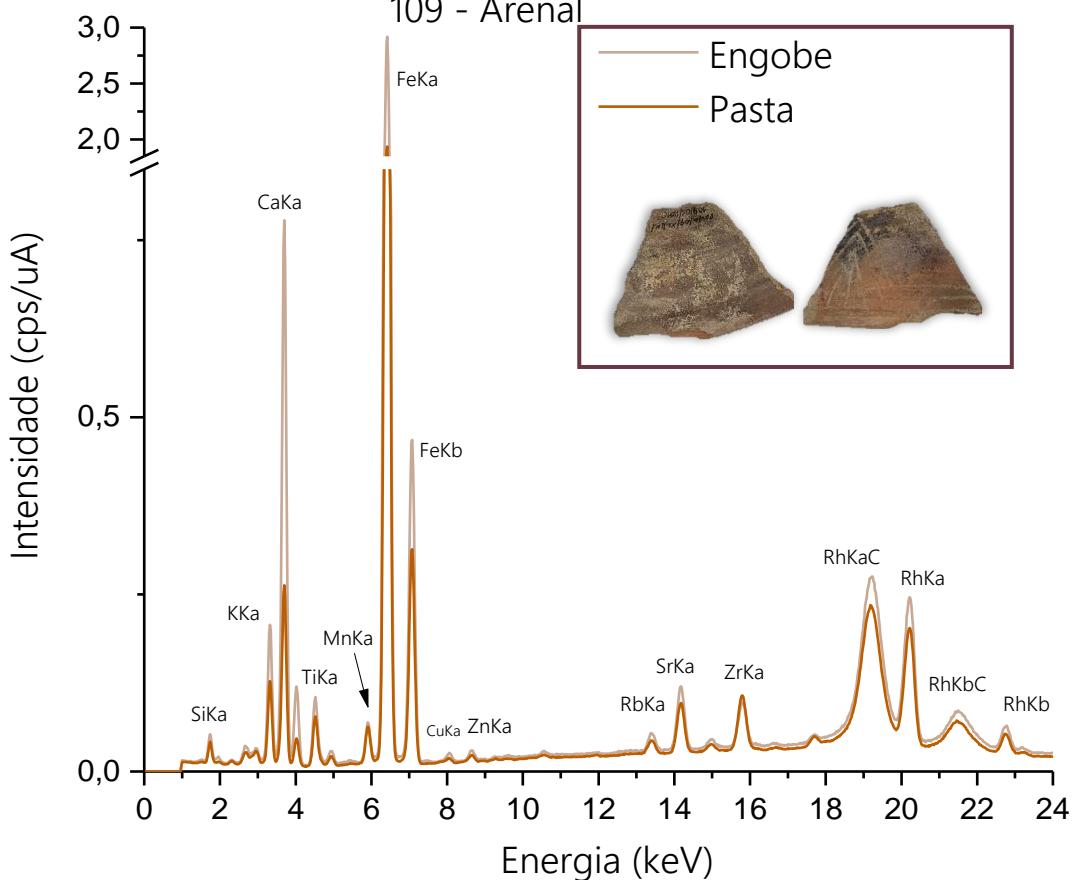


Figura 268 – Espectros referente a amostra 110.

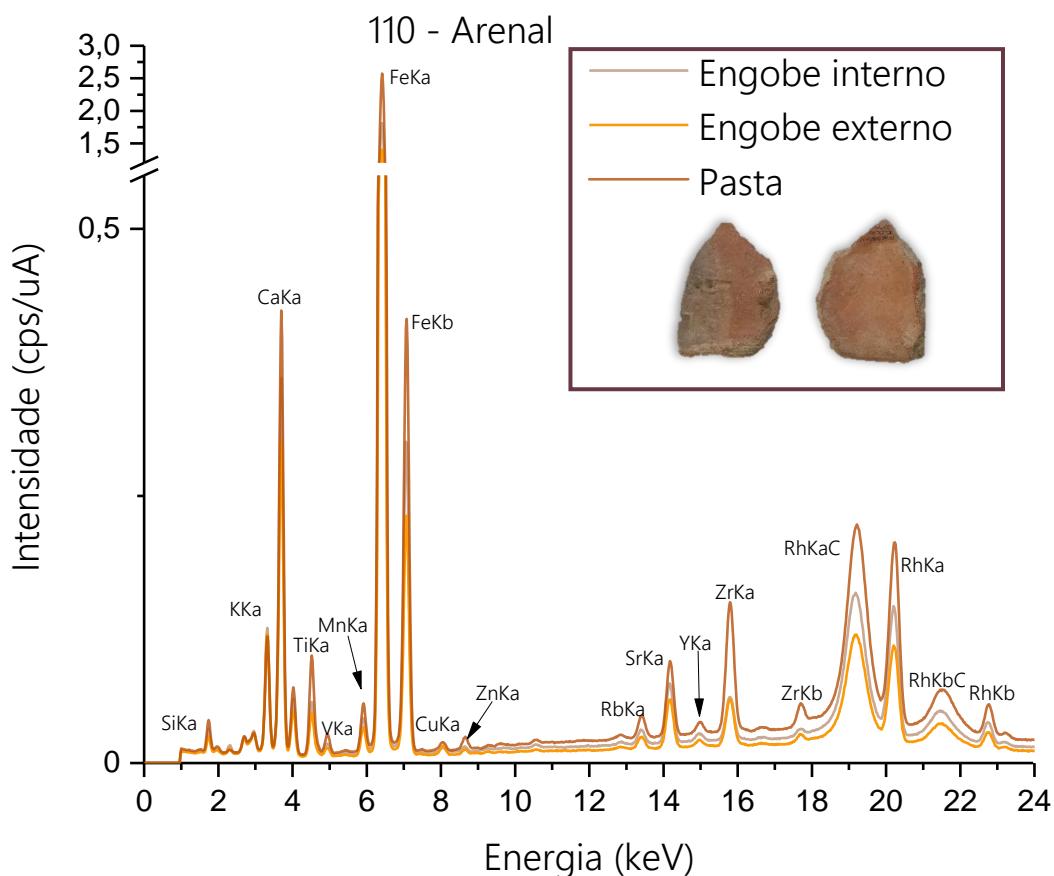


Figura 269 – Espectros referente a amostra 112.
112 - Arenal

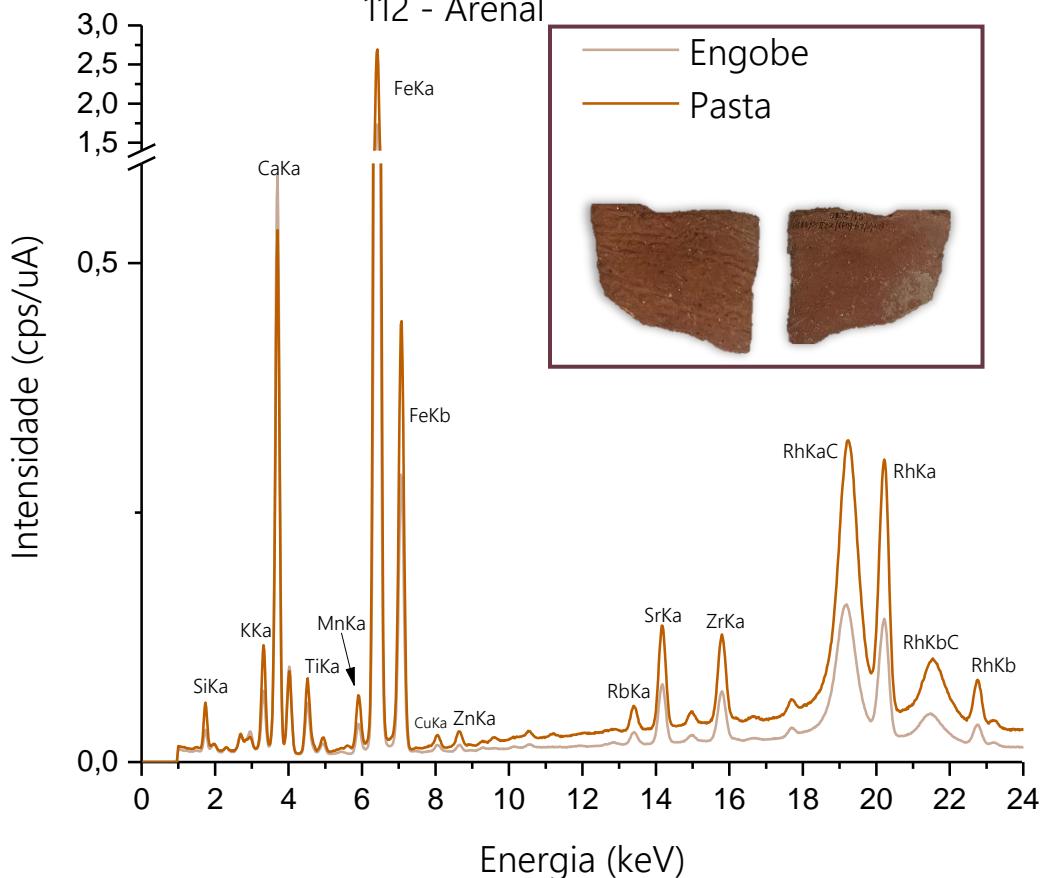


Figura 270 – Espectros referente a amostra 115.

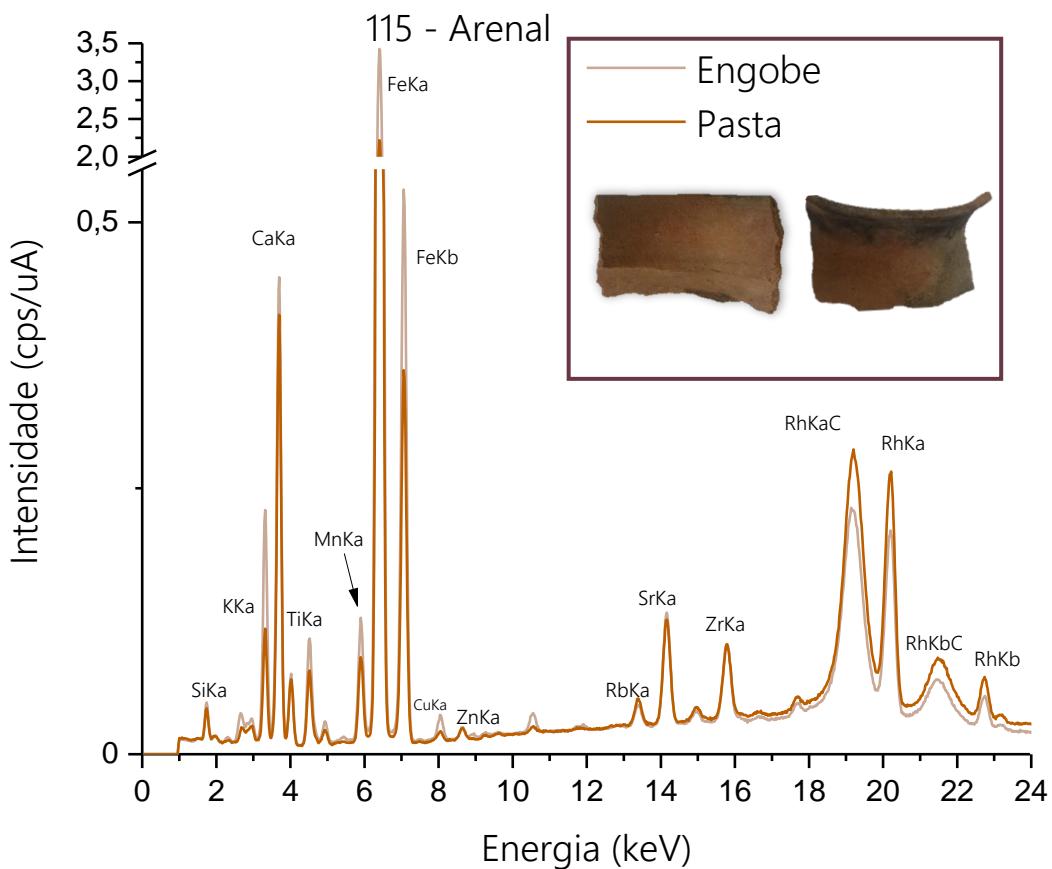


Figura 271 – Espectros referente a amostra 299.

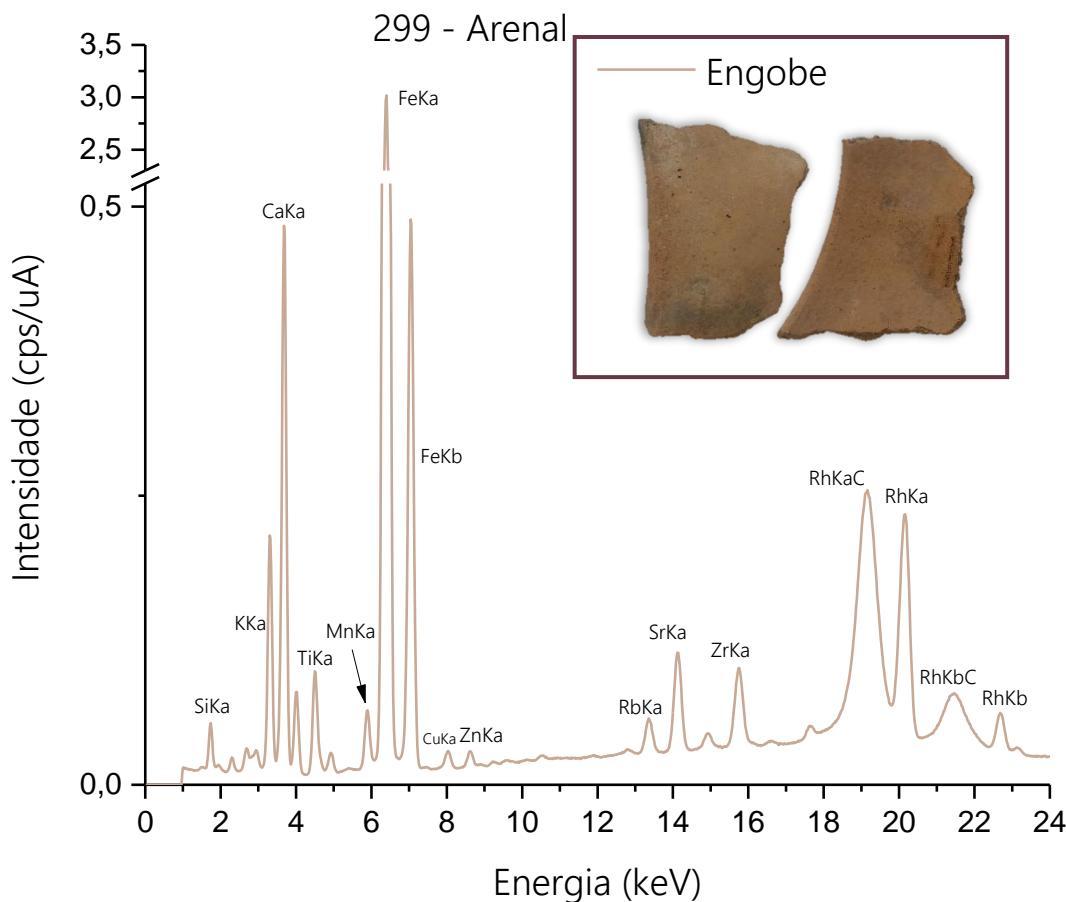


Figura 272 – Espectros referente a amostra 319A.

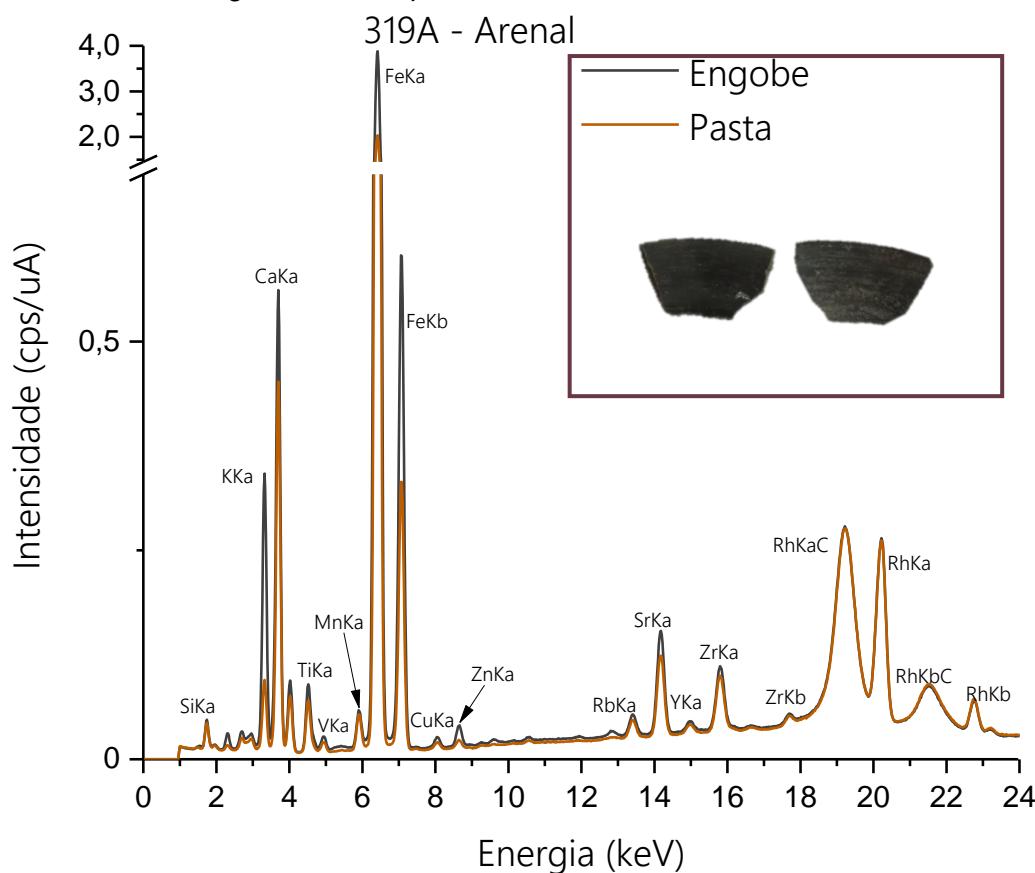


Figura 273 – Espectros referente a amostra 319B.

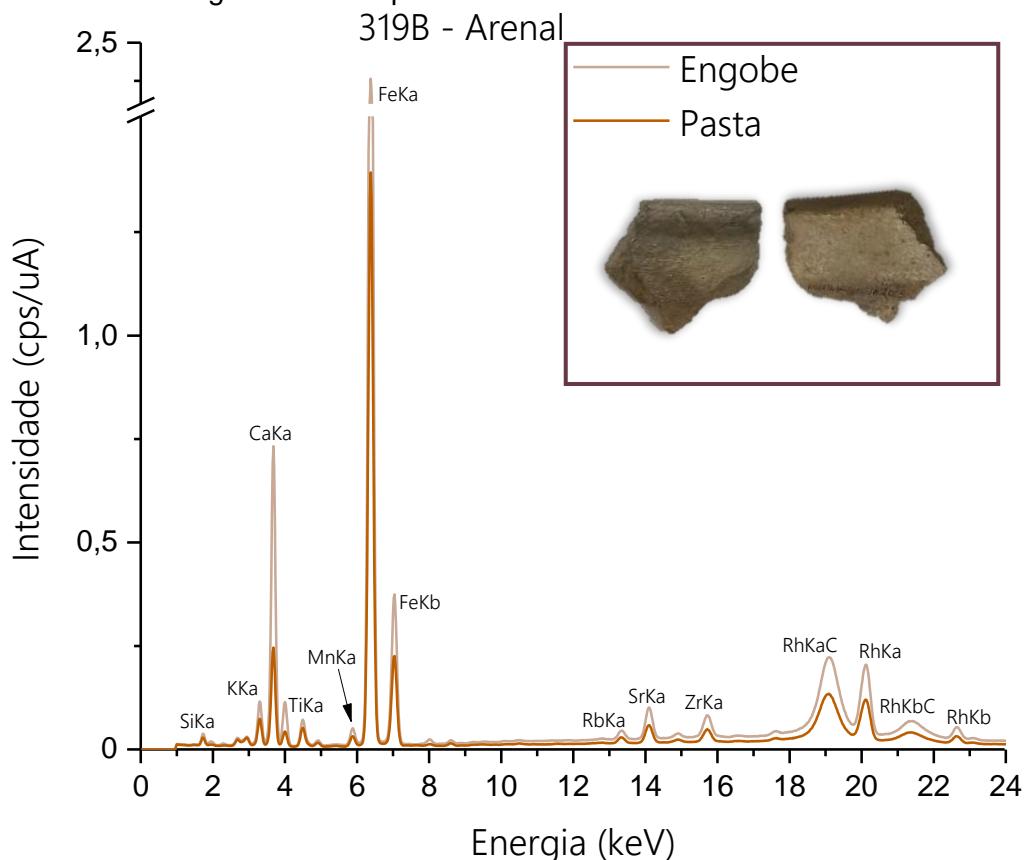


Figura 274 – Espectros referente a amostra 319C.

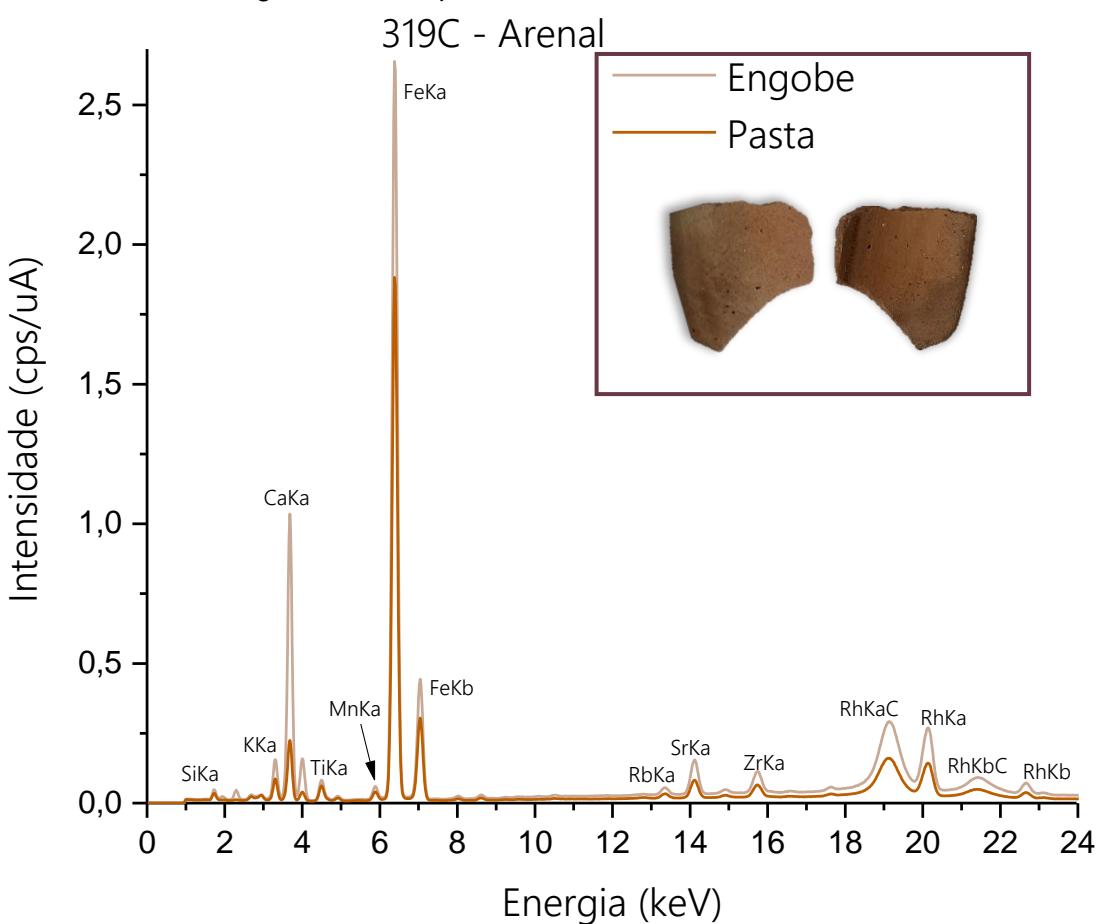


Figura 275 – Espectros referente a amostra 319D.

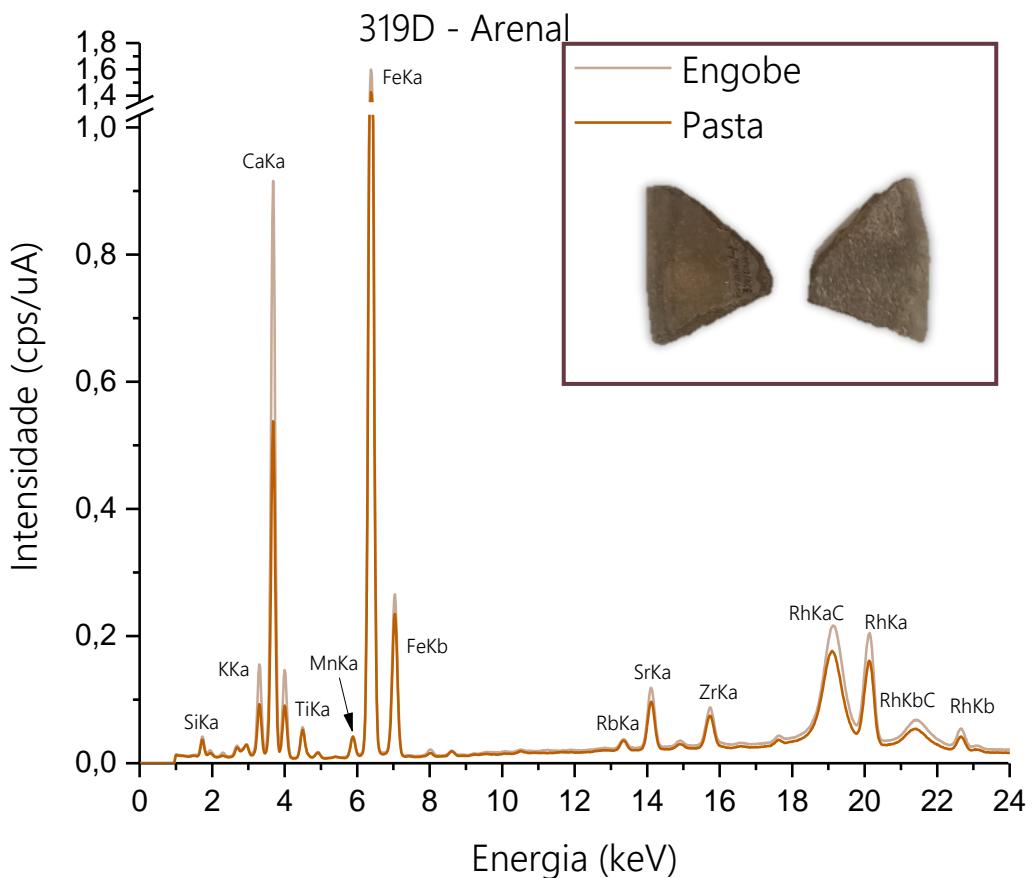


Figura 276 – Espectros referente a amostra 319E.

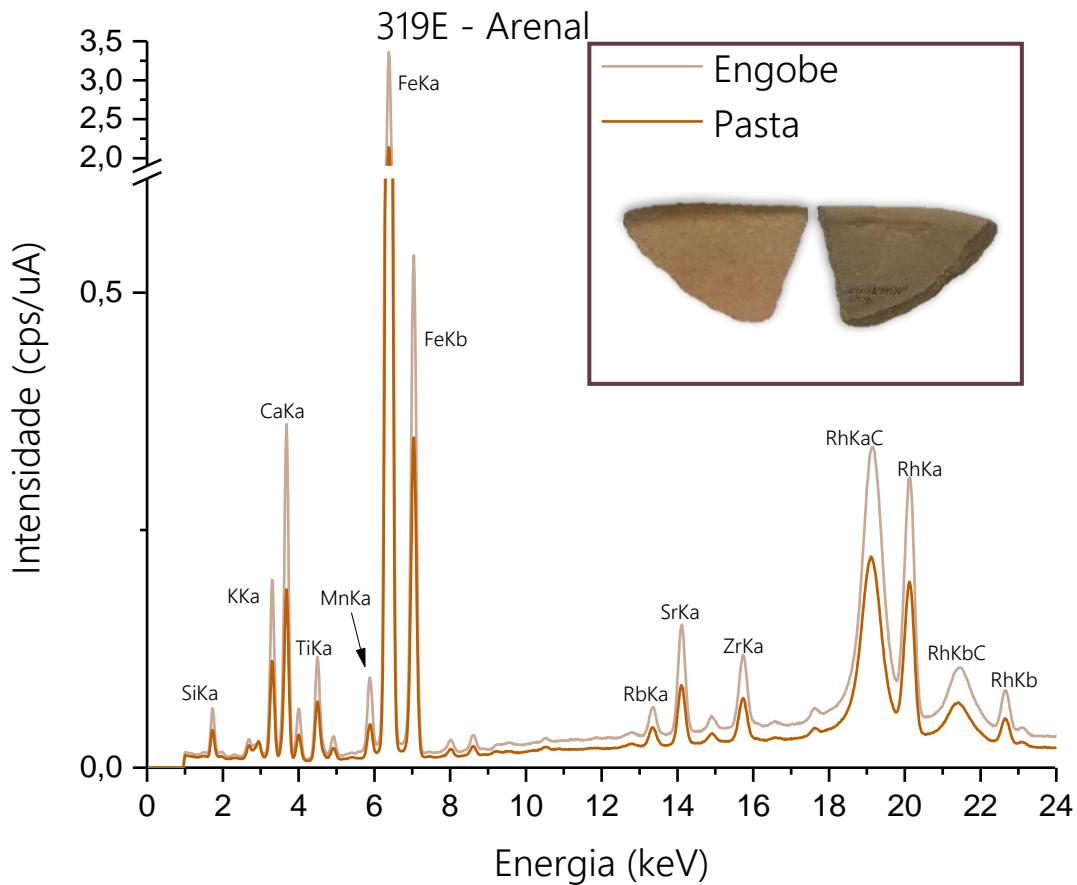


Figura 277 – Espectros referente a amostra 319F.

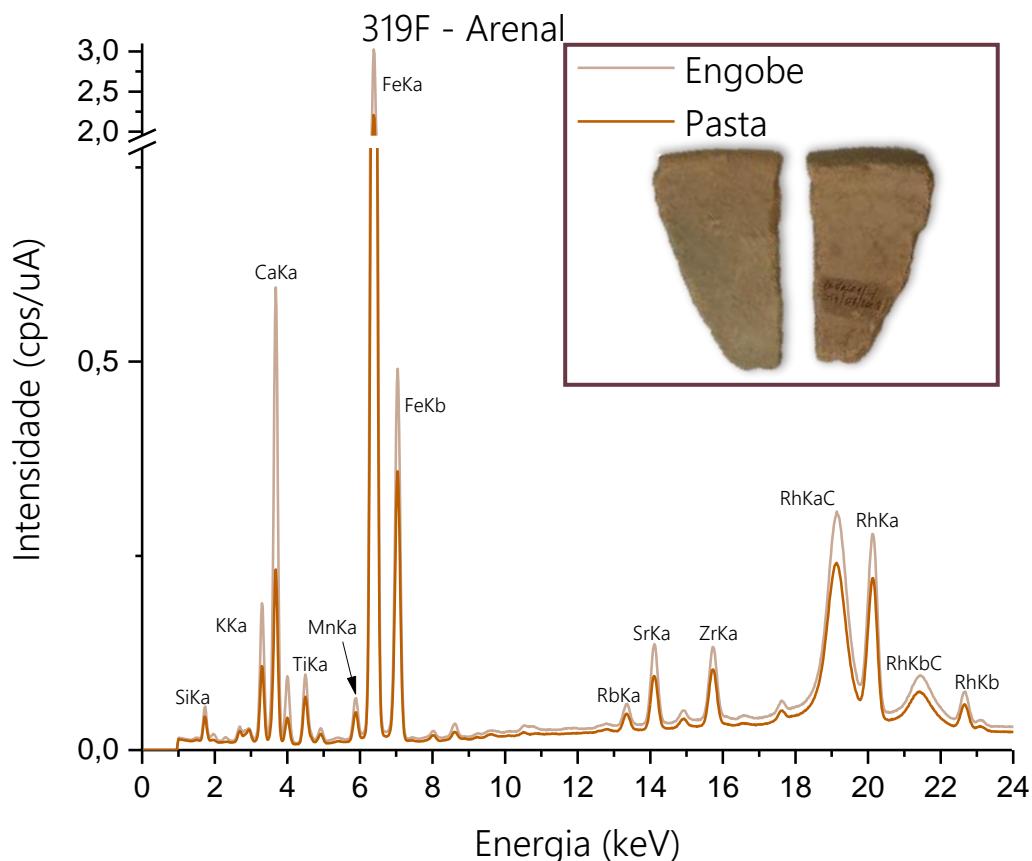


Figura 278 – Espectros referente a amostra 319G.

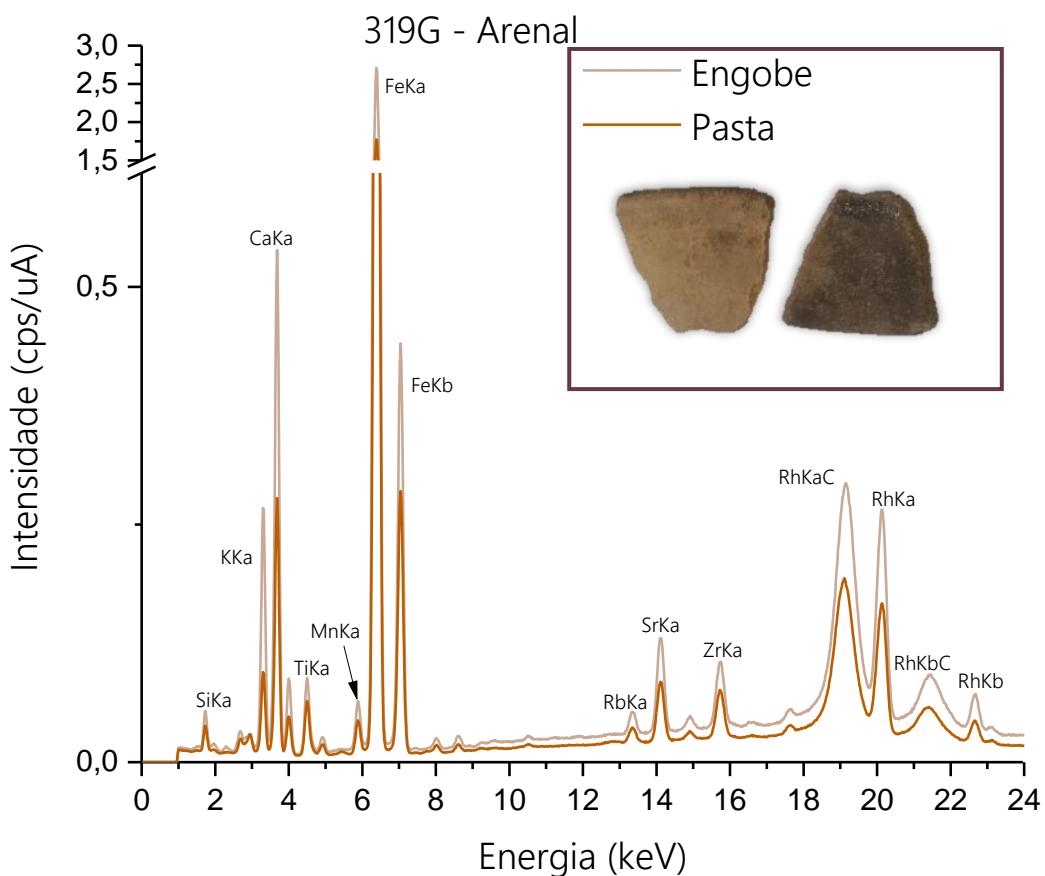


Figura 279 – Espectros referente a amostra 319H.

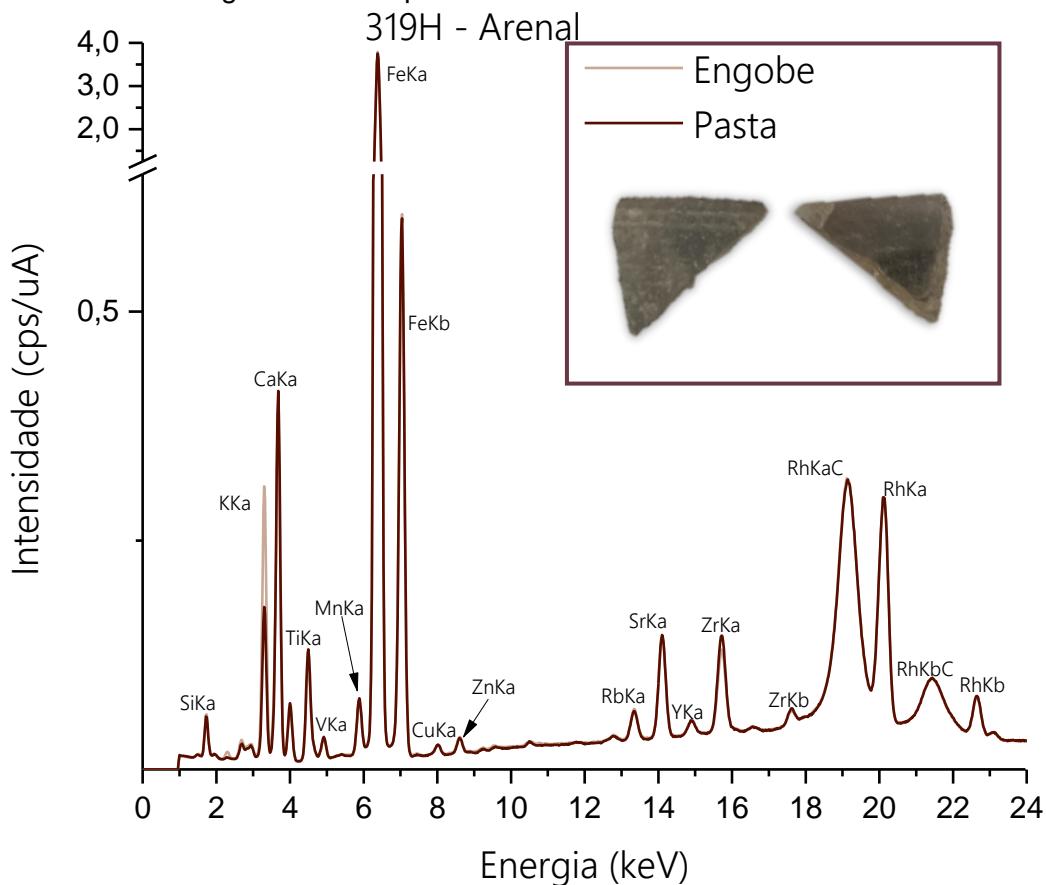


Figura 280 – Espectros referente a amostra 319I.

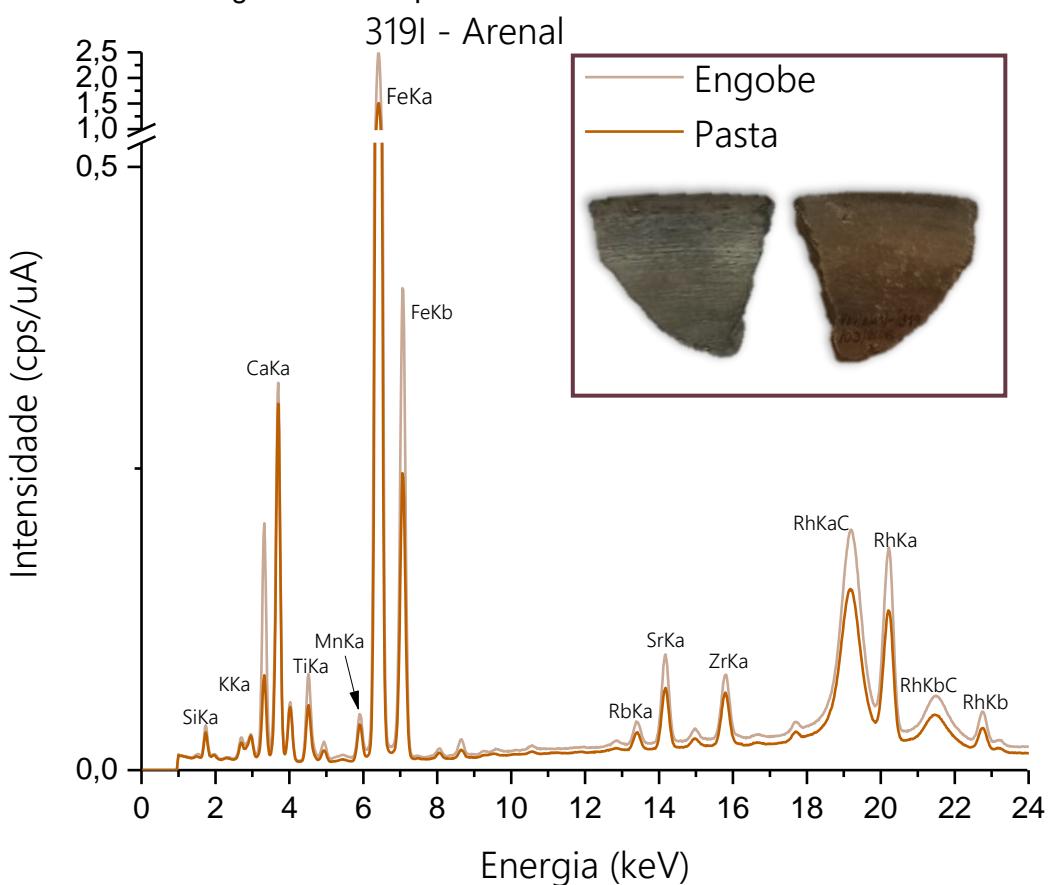


Figura 281 – Espectros referente a amostra 319J.

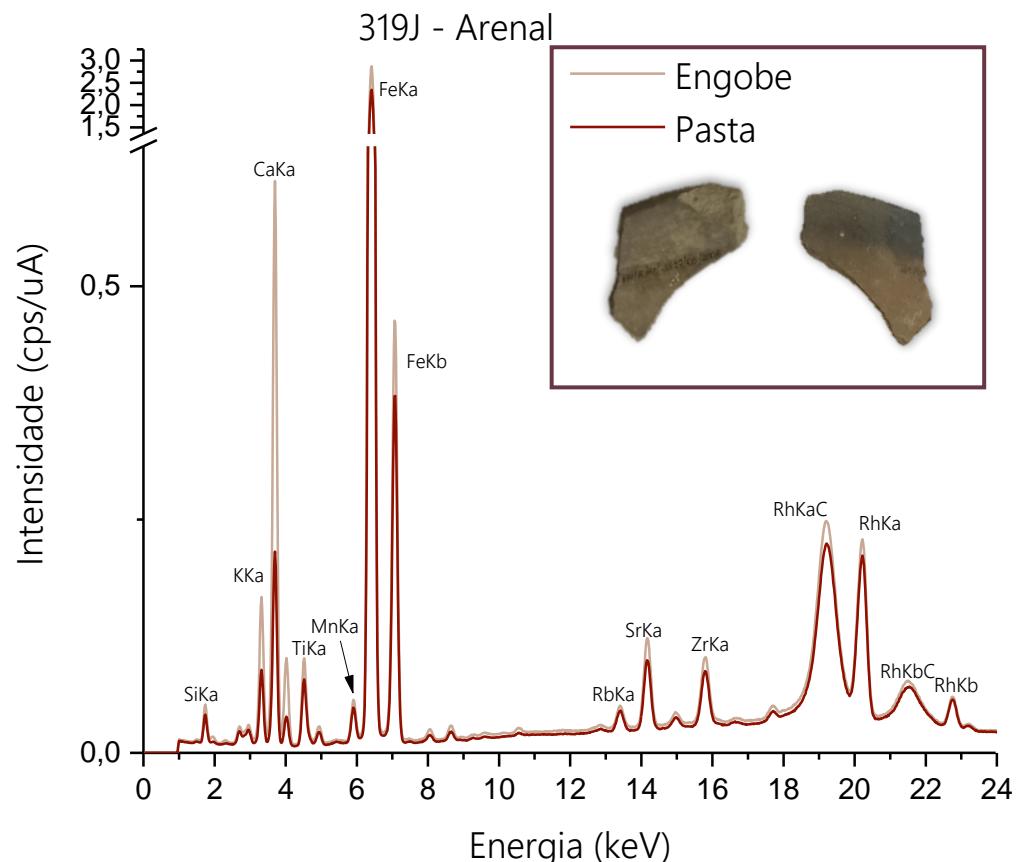


Figura 282 – Espectros referente a amostra 319K.

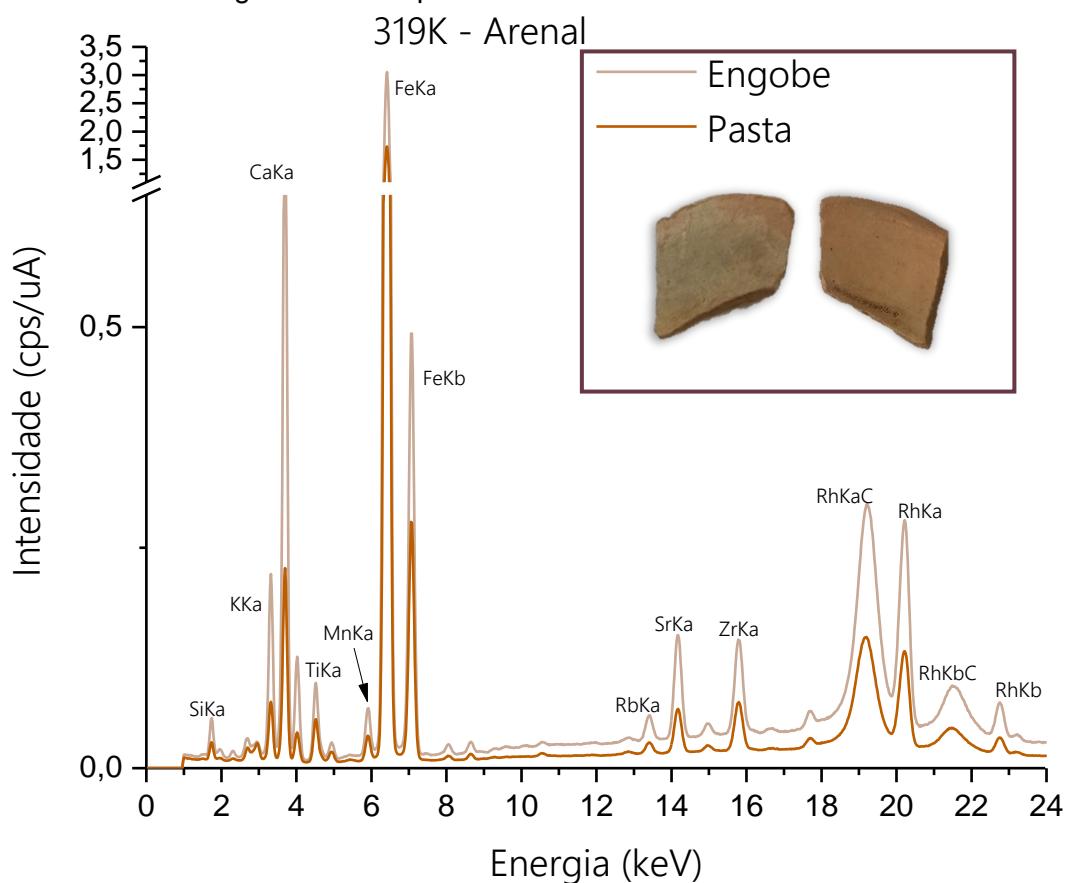


Figura 283 – Espectros referente a amostra 319L.

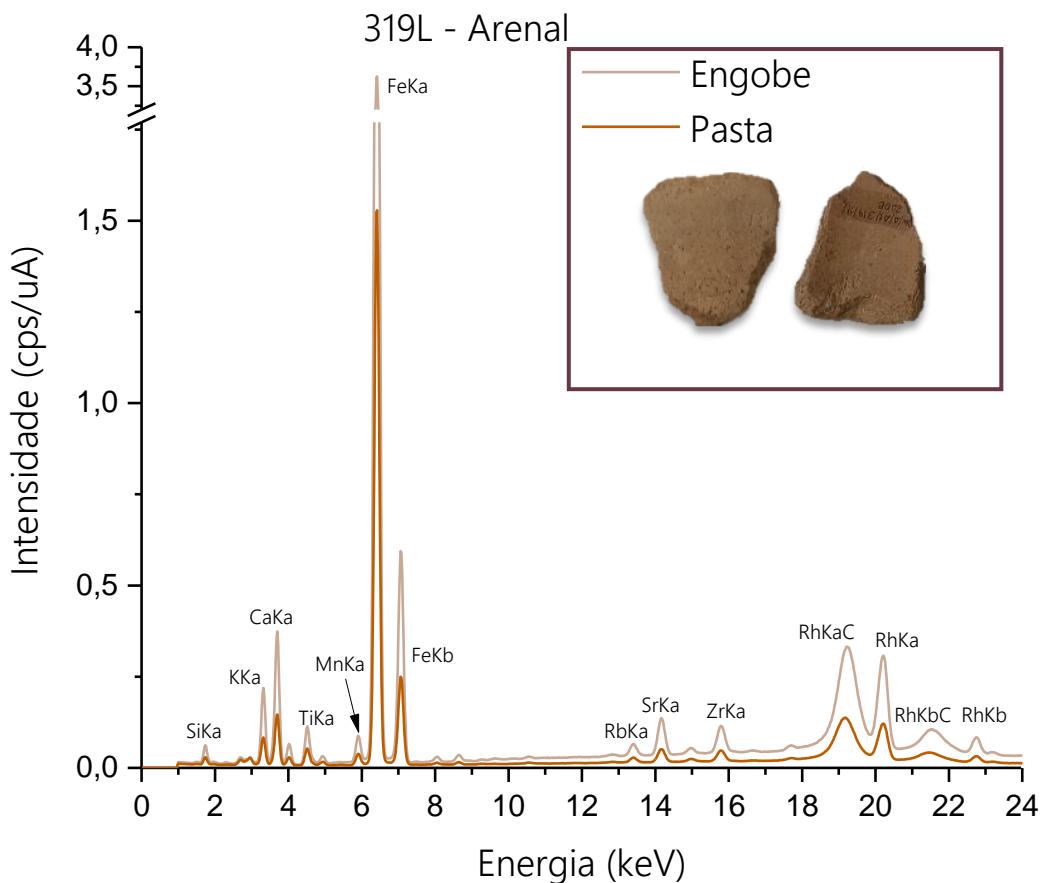


Figura 284 – Espectros referente a amostra 319M.

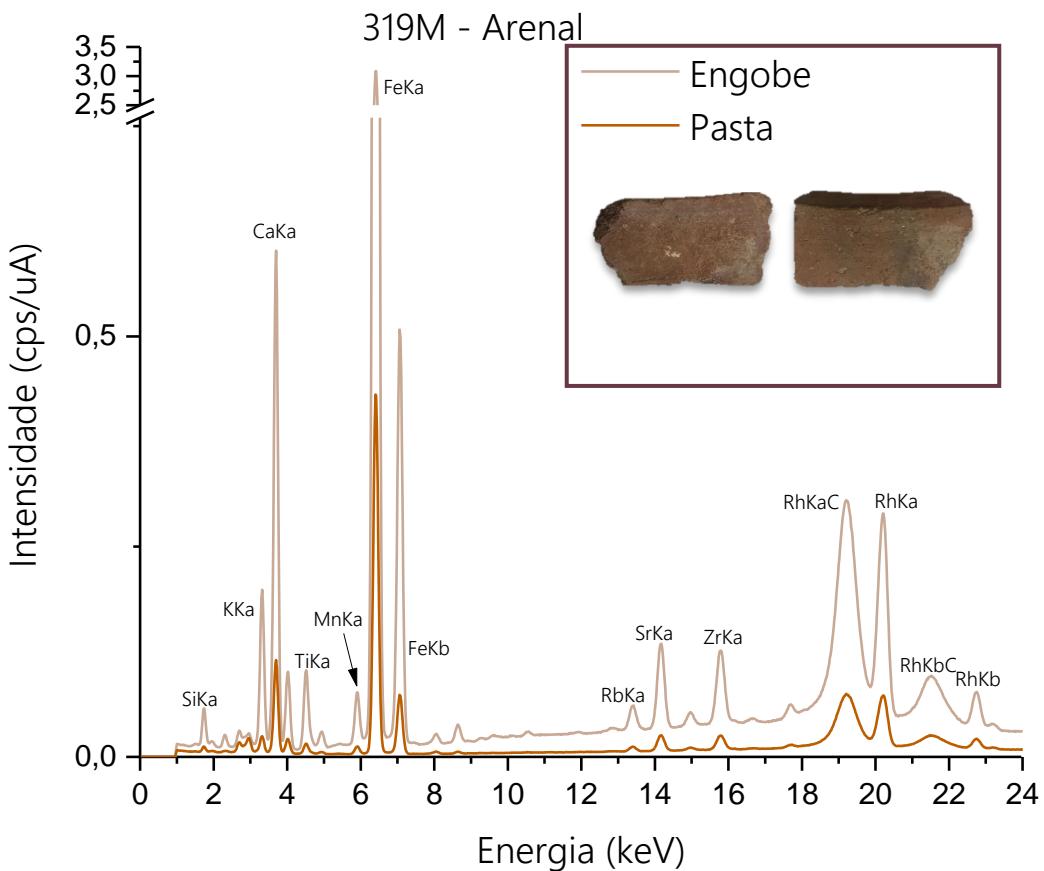


Figura 285 – Espectros referente a amostra 319N.

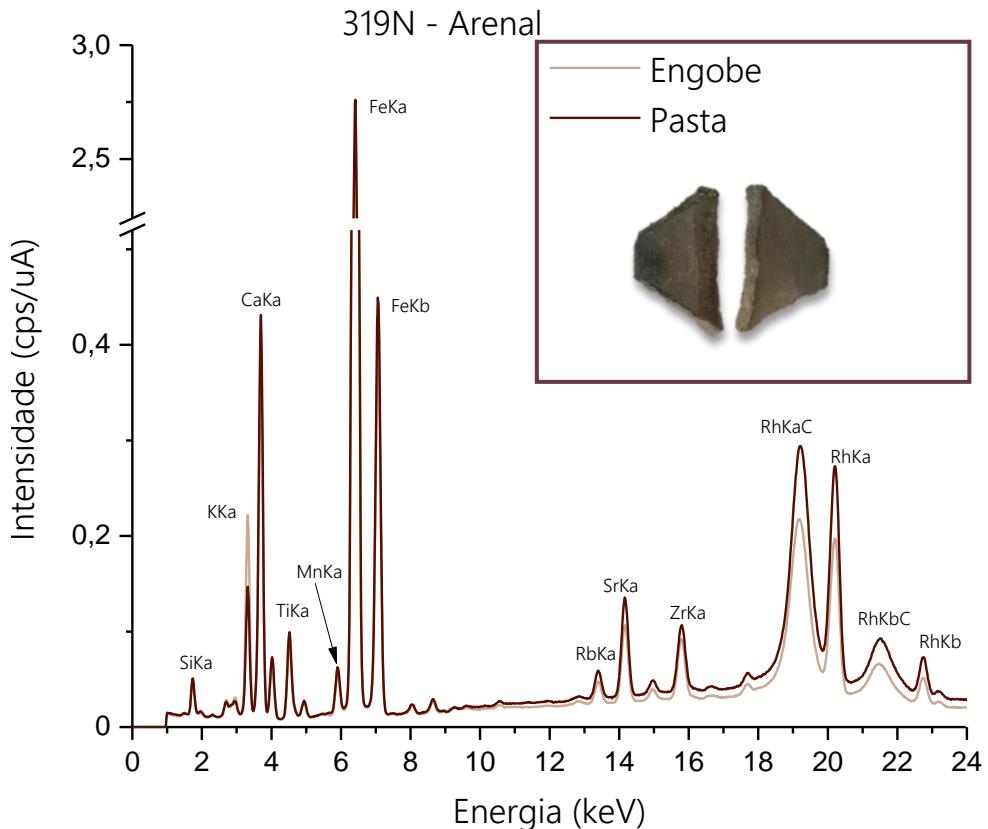


Figura 286 – Espectros referente a amostra 319O.

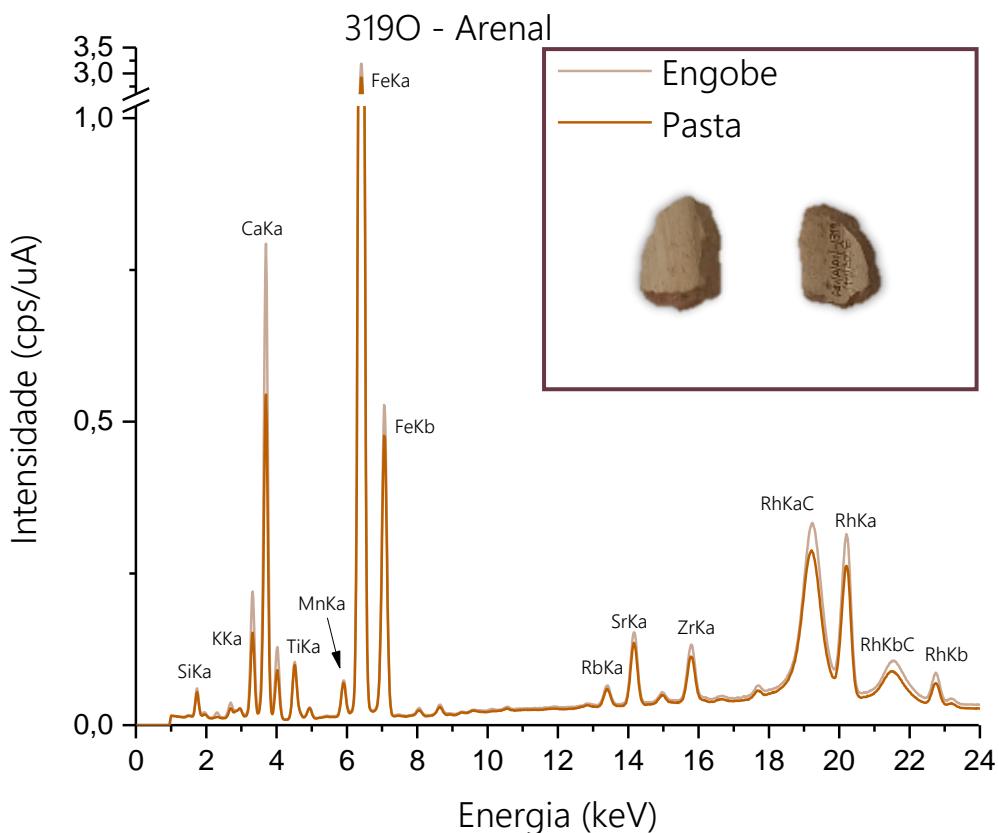


Figura 287 – Espectros referente a amostra 319P.

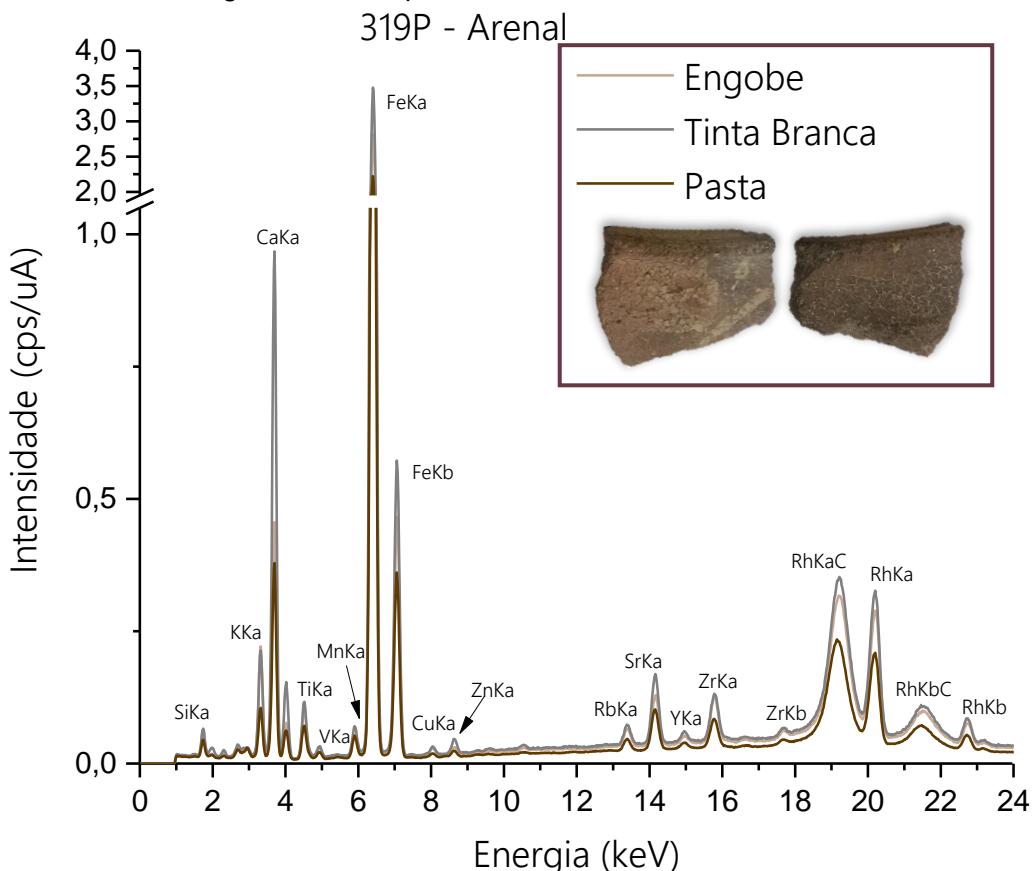


Figura 288 – Espectros referente a amostra 321.

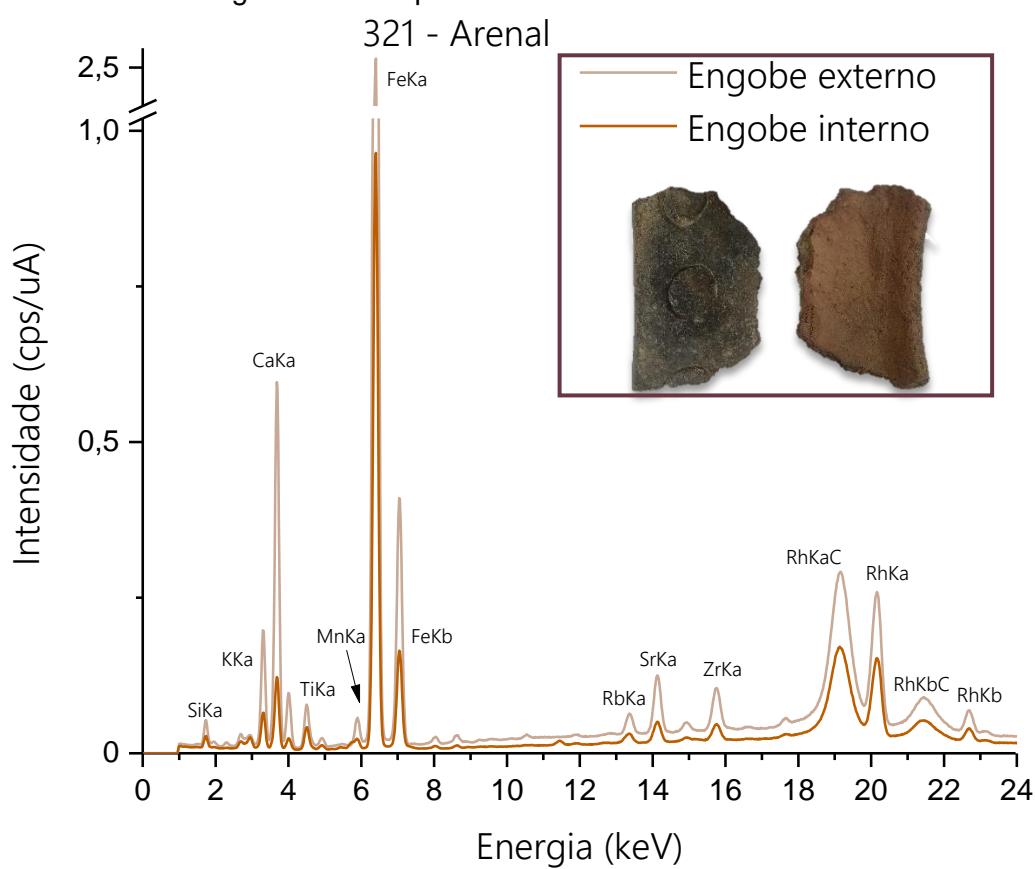


Figura 289 – Espectros referente a amostra 504A.

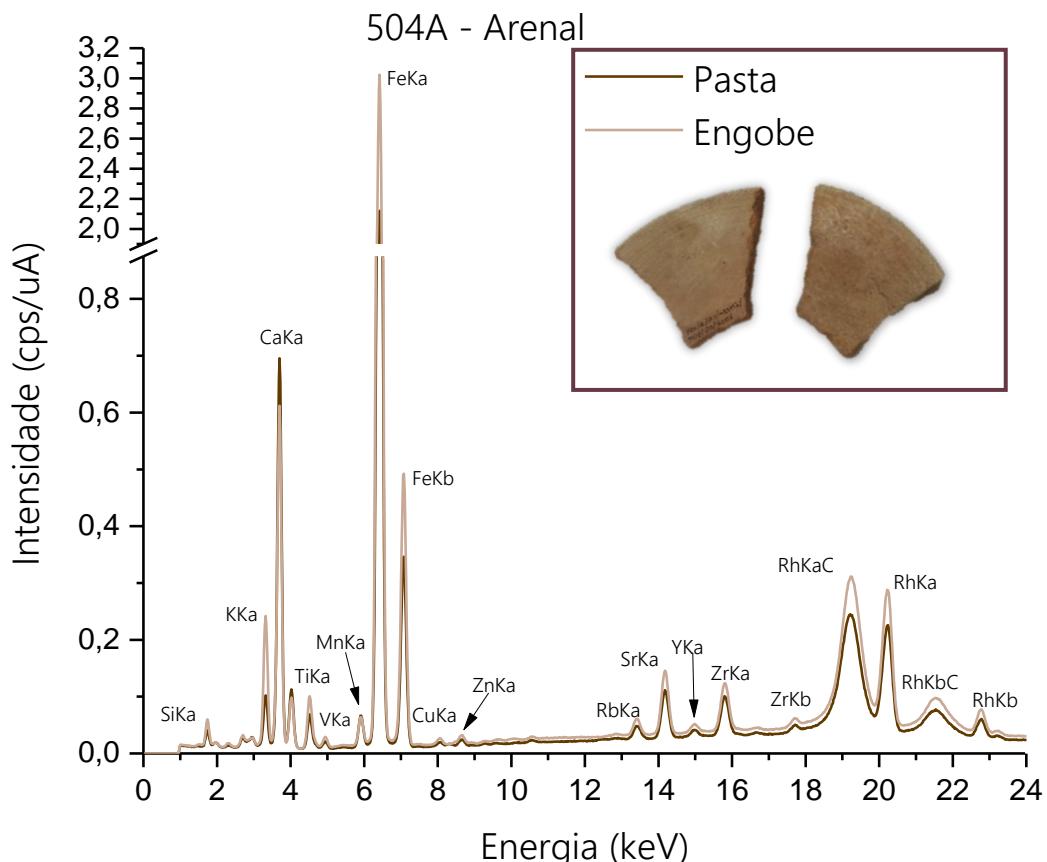


Figura 290 – Espectros referente a amostra 504B.

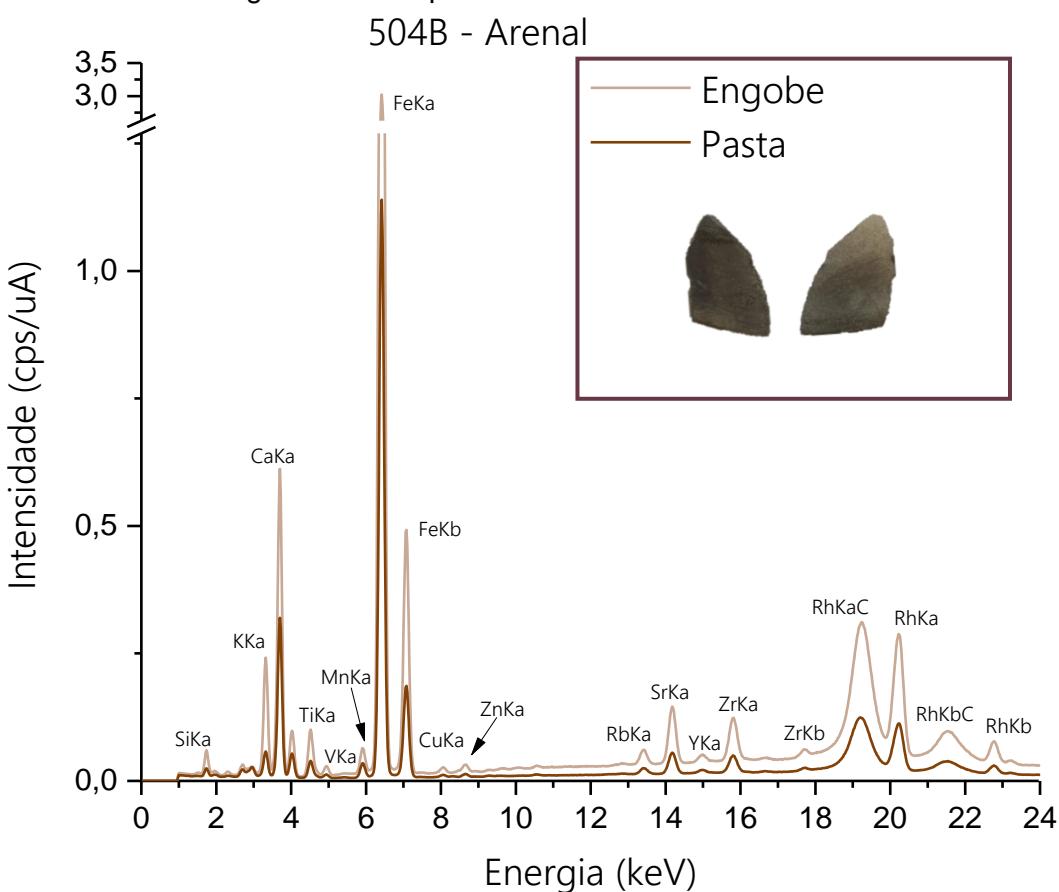


Figura 291 – Espectros referente a amostra 504C.

504C - Arenal

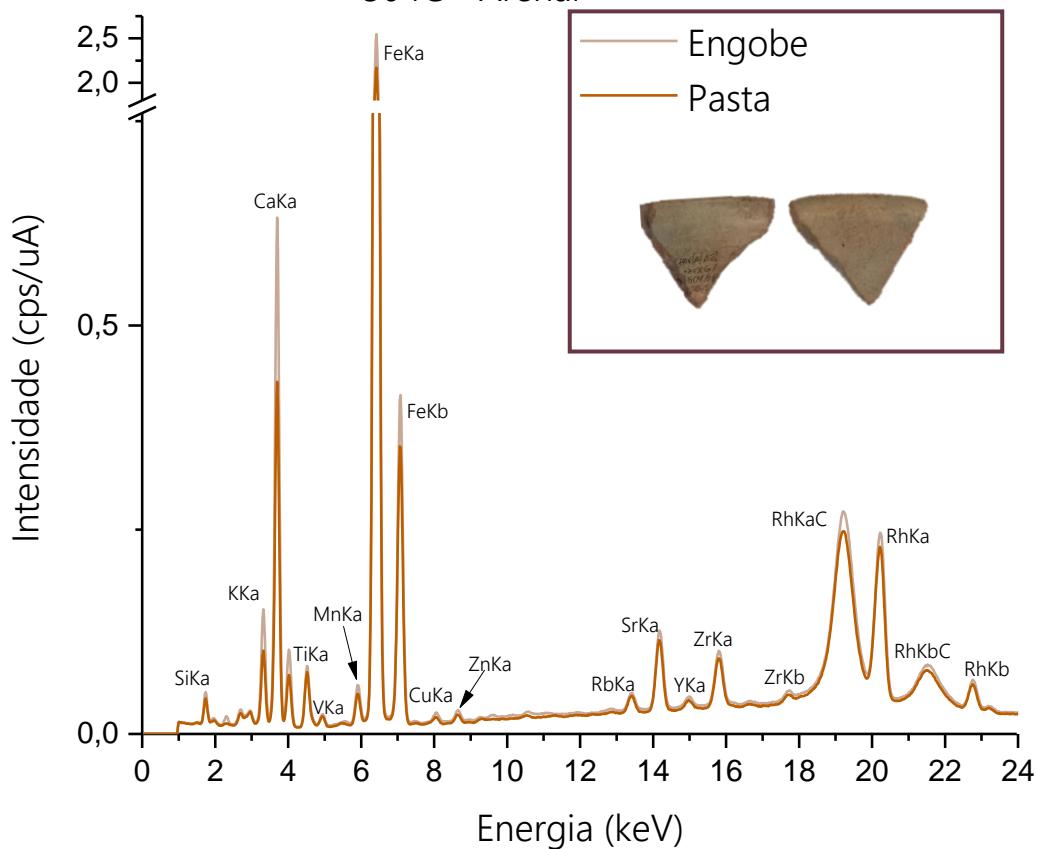


Figura 292 – Espectros referente a amostra 509A.

509A - Arenal

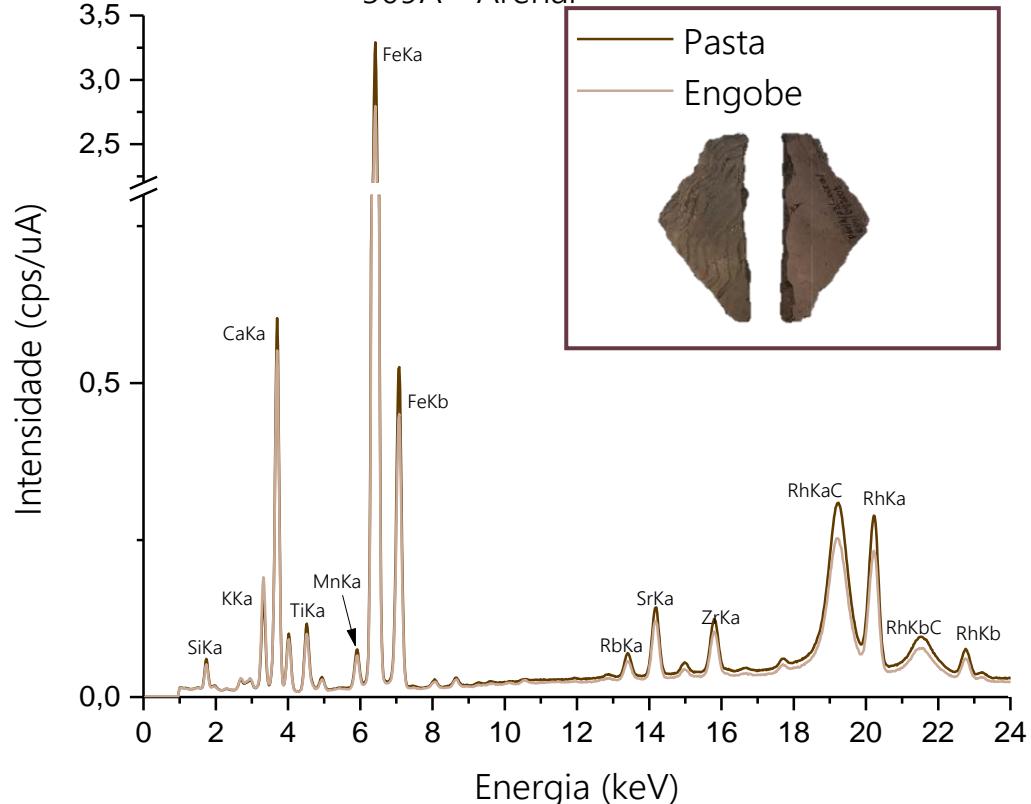


Figura 293 – Espectros referente a amostra 509B.
509B - Arenal

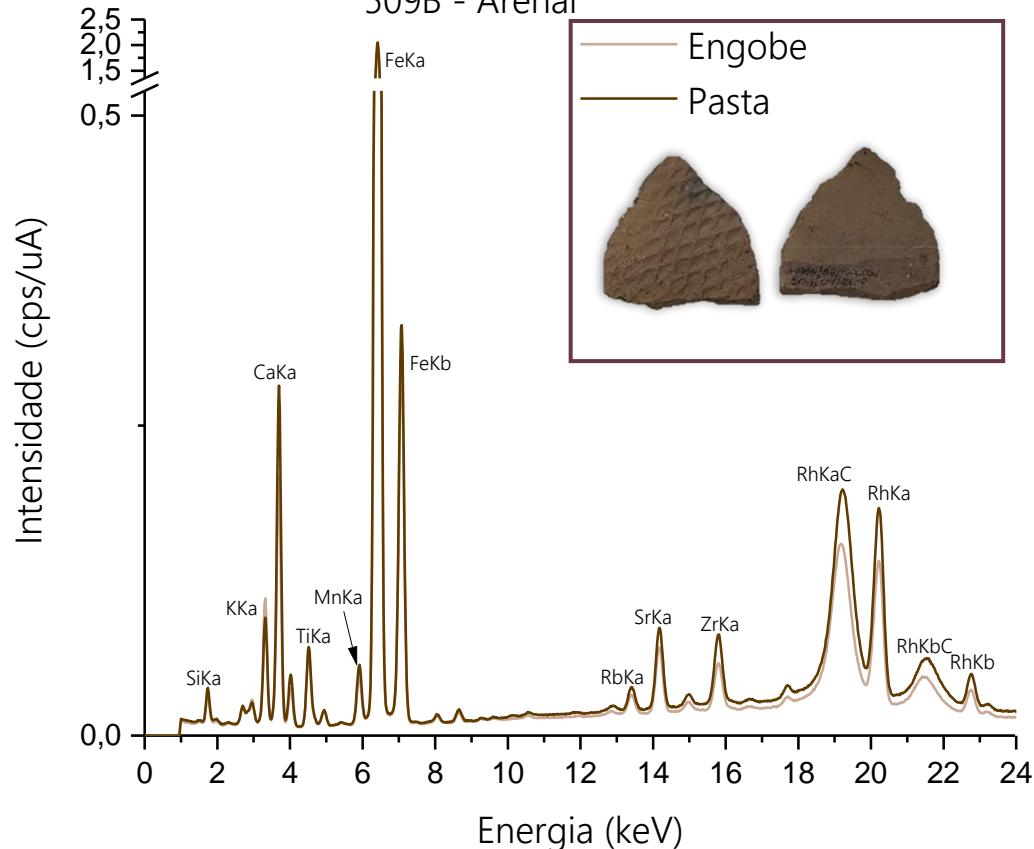


Figura 294 – Espectros referente a amostra 509C.

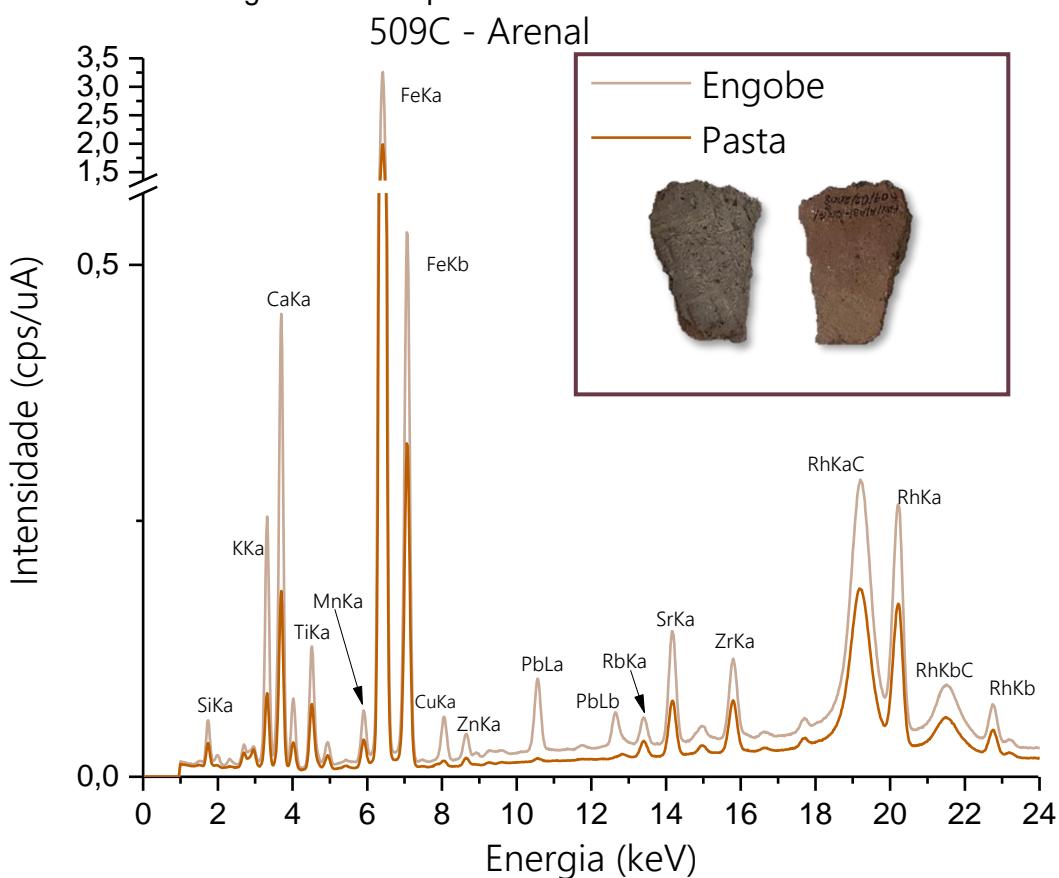


Figura 295 – Espectros referente a amostra 509D.

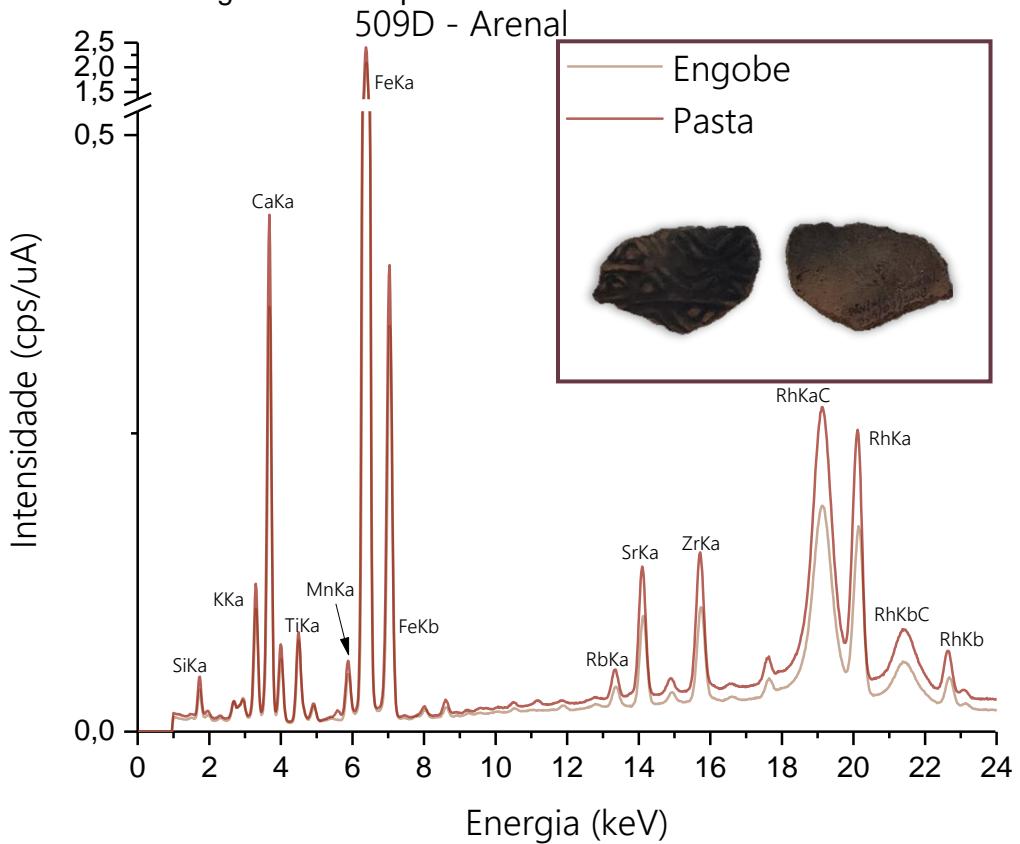


Figura 296 – Espectros referente a amostra 514.

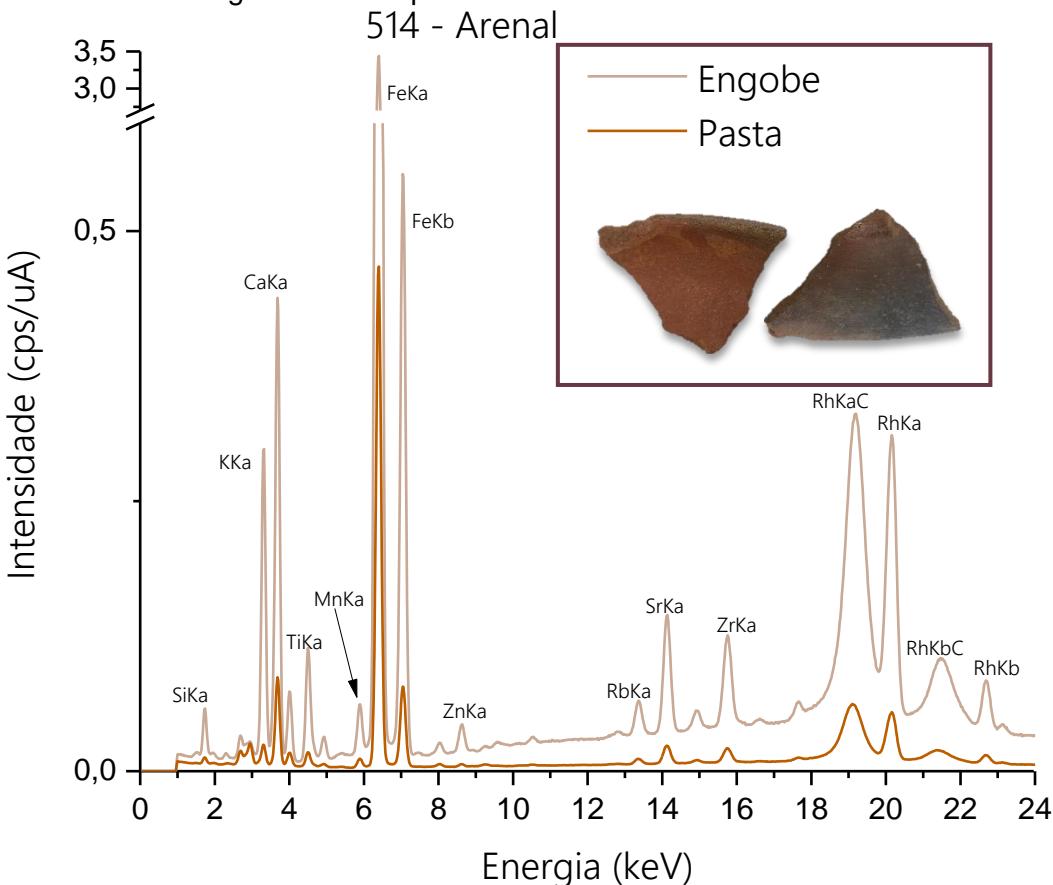


Figura 297 – Espectros referente a amostra 515.

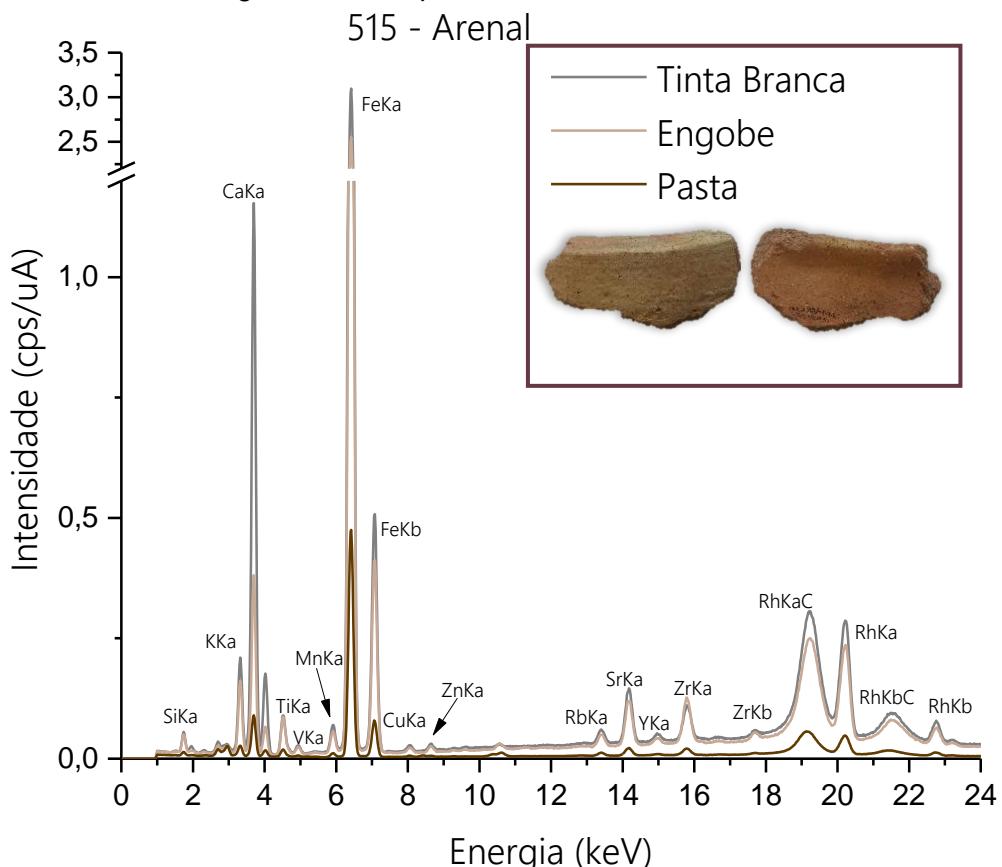


Figura 298 – Espectros referente a amostra 523A.

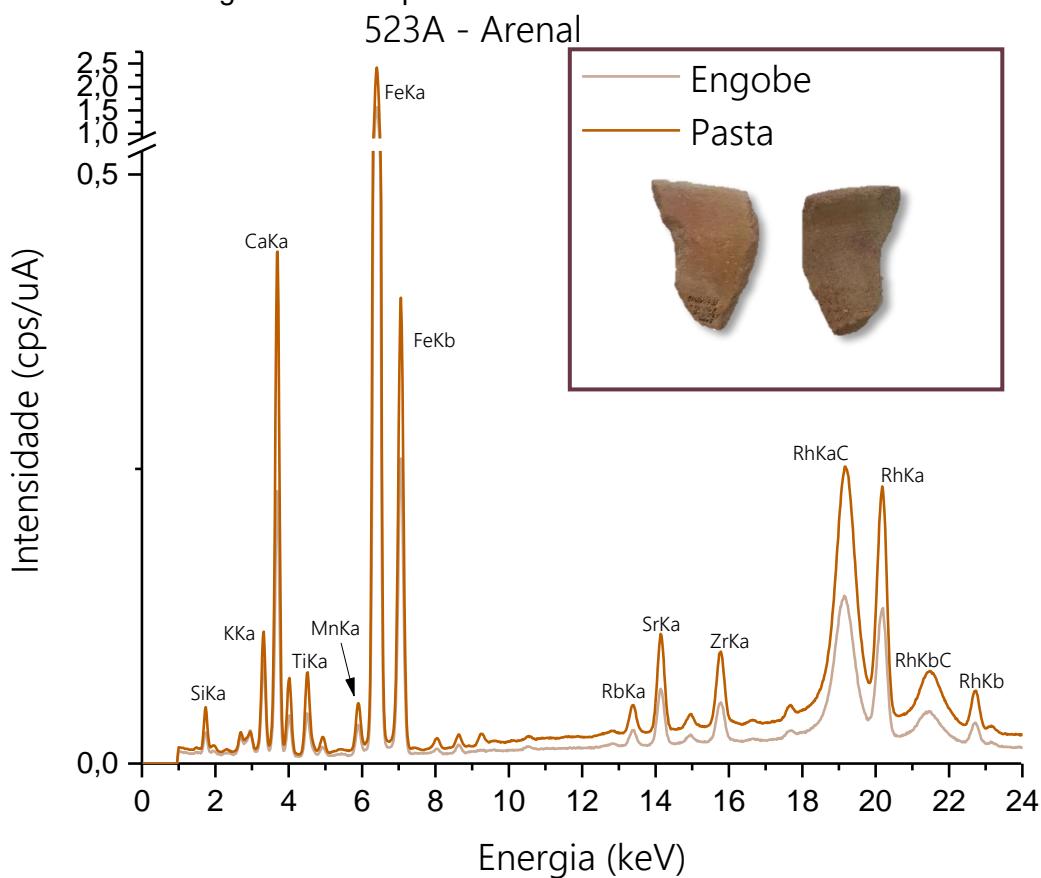


Figura 299 – Espectros referente a amostra 523B.

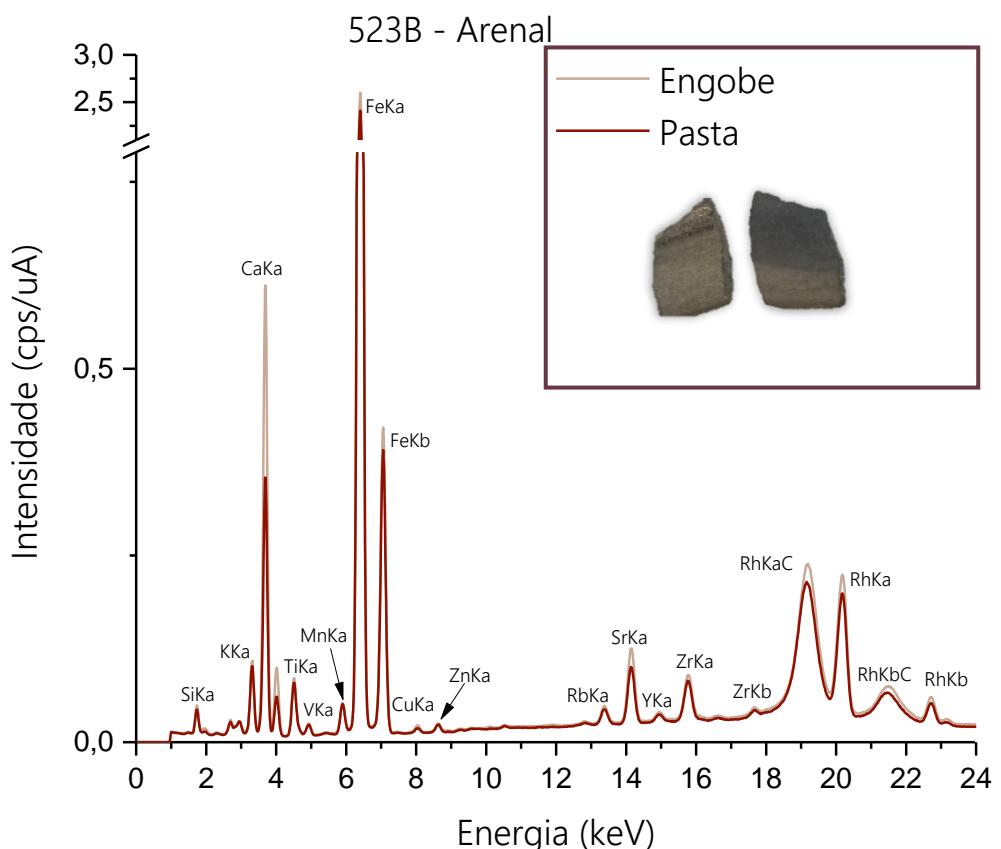


Figura 300 – Espectros referente a amostra 523C.

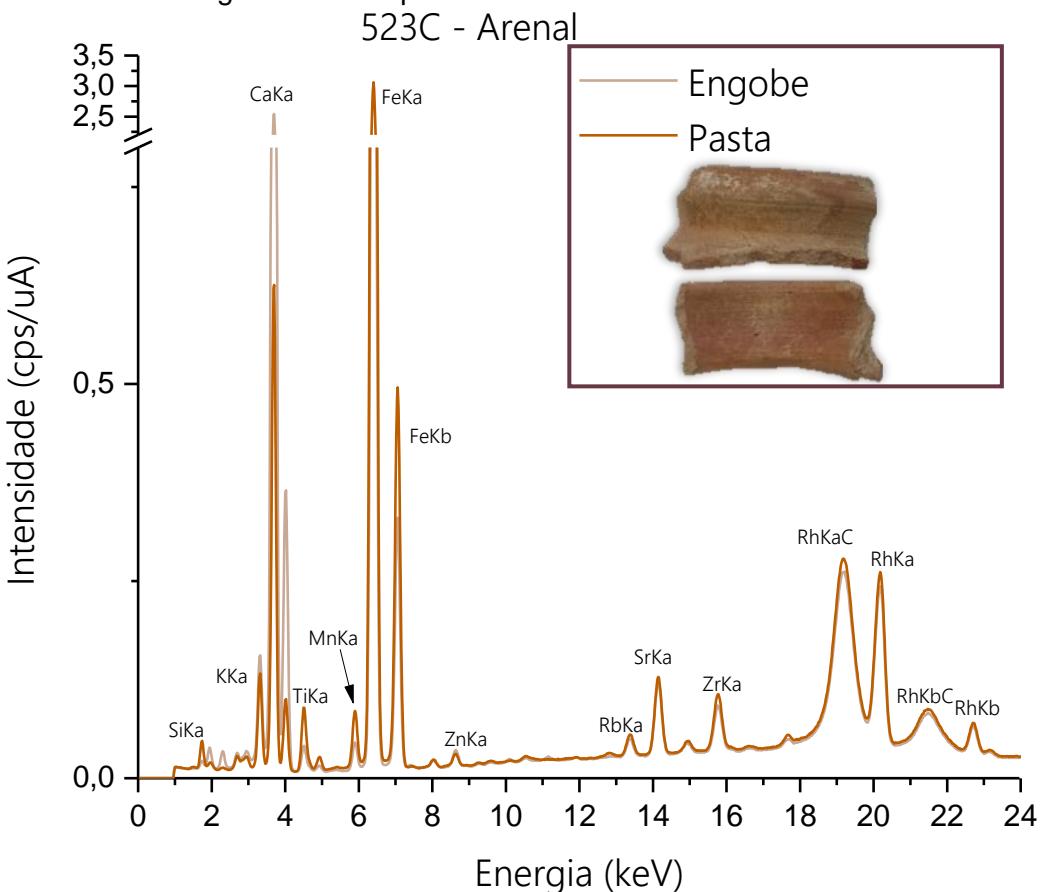


Figura 301 – Espectros referente a amostra 524.
524 - Arenal

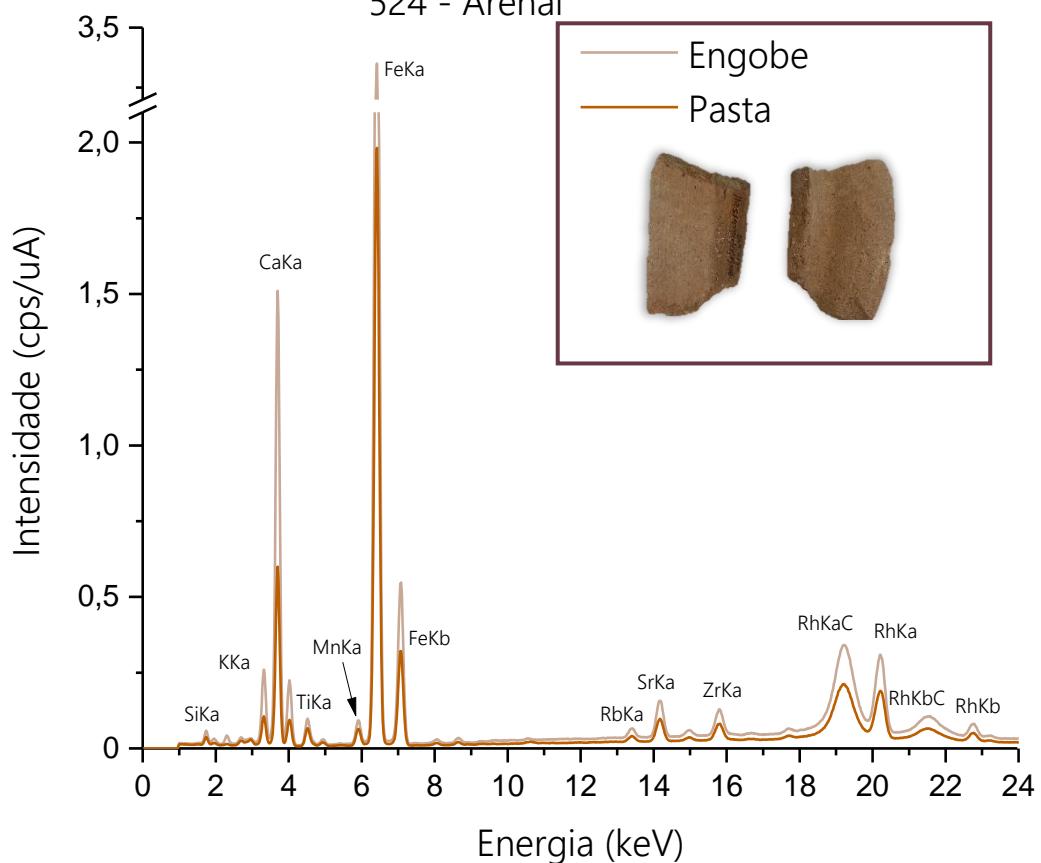


Figura 302 – Espectros referente a amostra 528A.
528A - Arenal

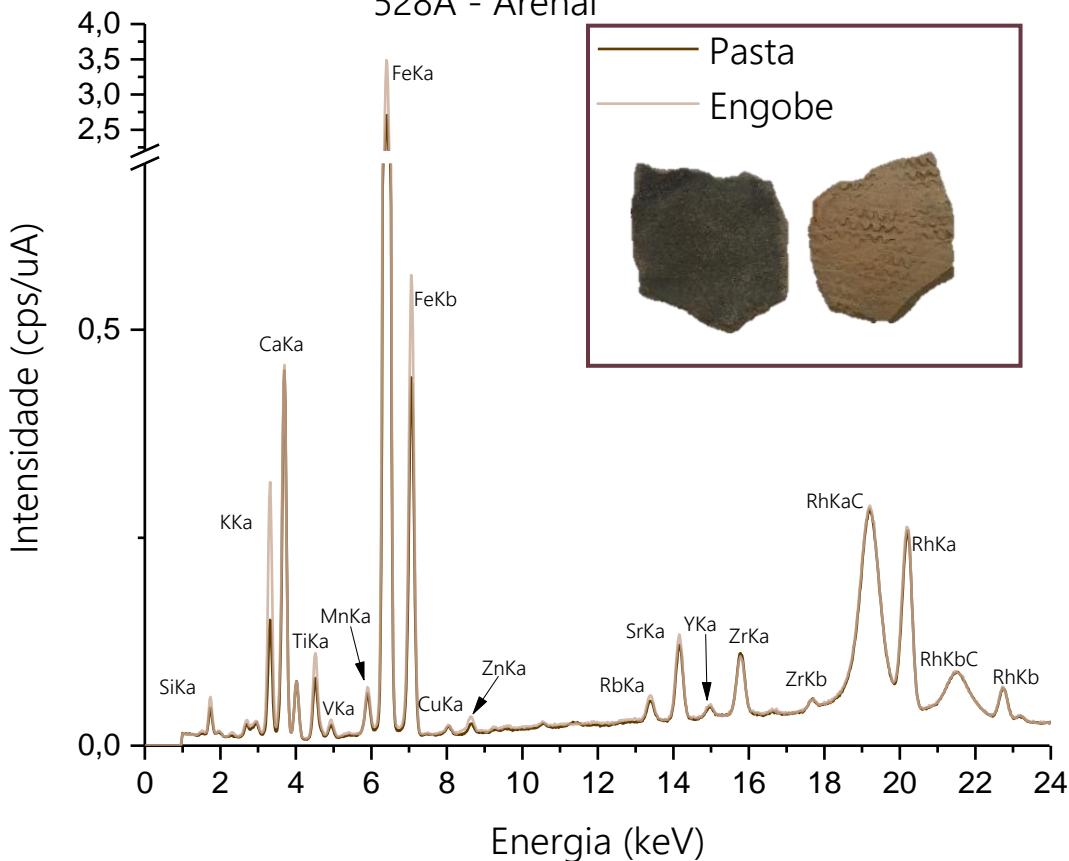


Figura 303 – Espectros referente a amostra 528B.

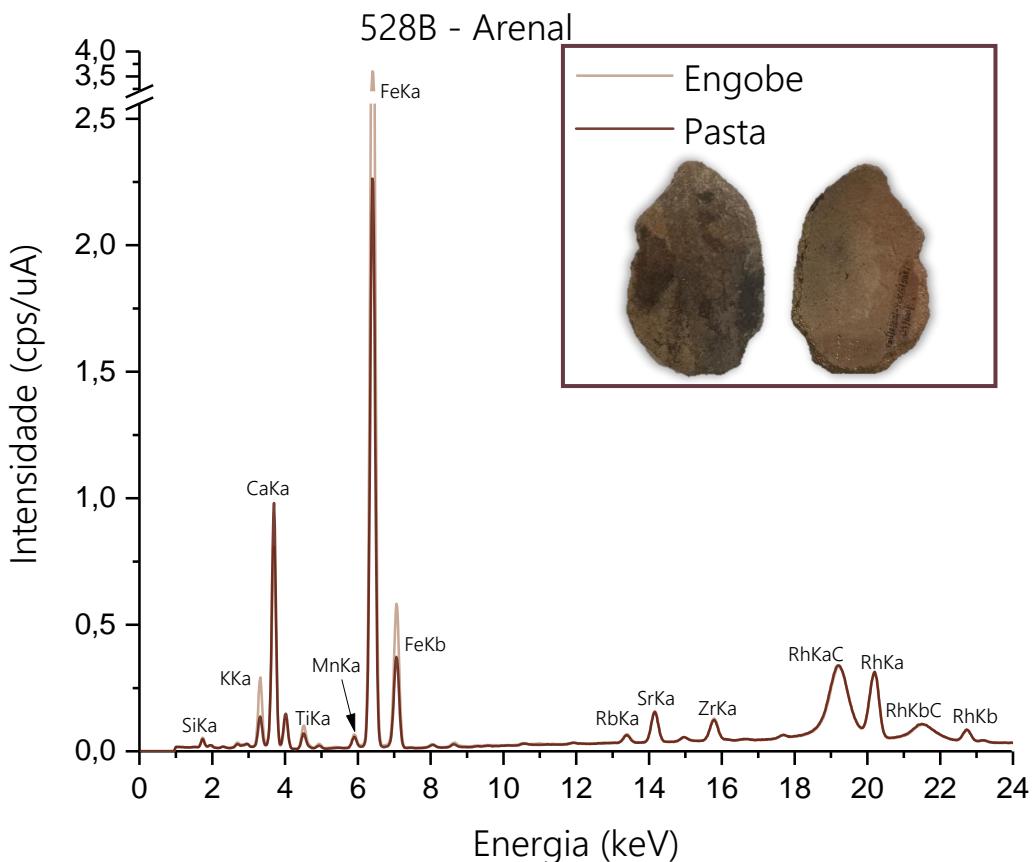


Figura 304 – Espectros referente a amostra 528C.

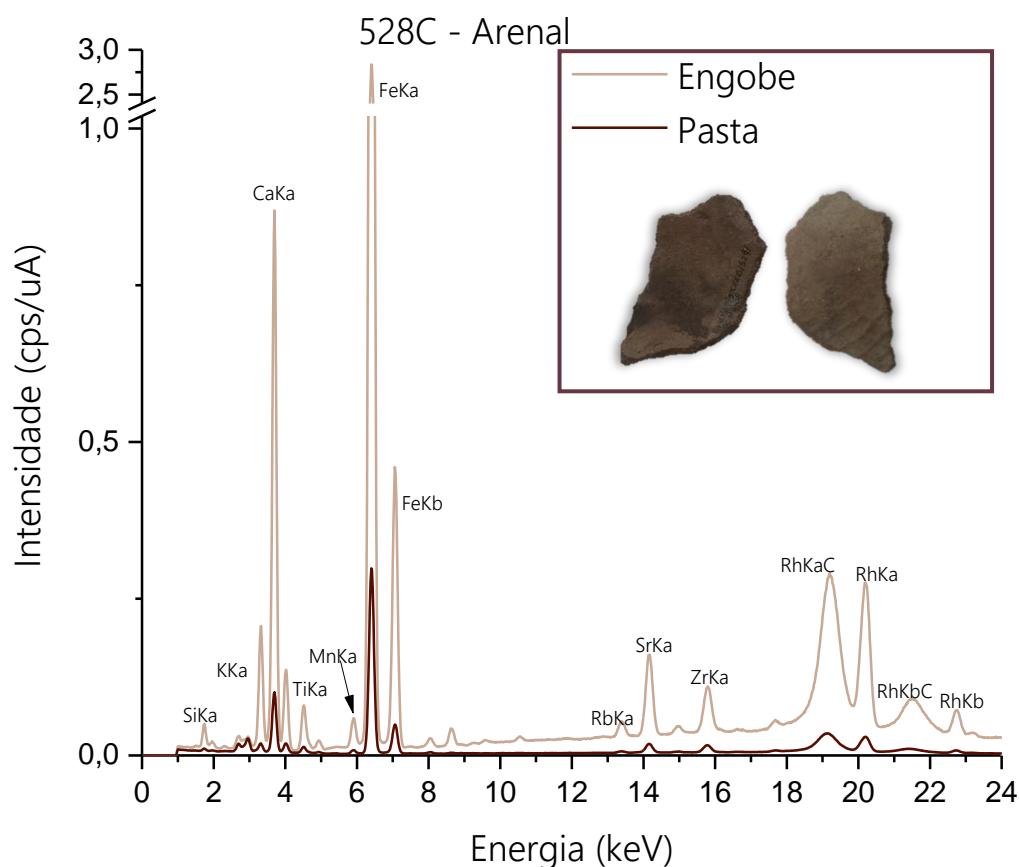


Figura 305 – Espectros referente a amostra 533.
533 - Arenal

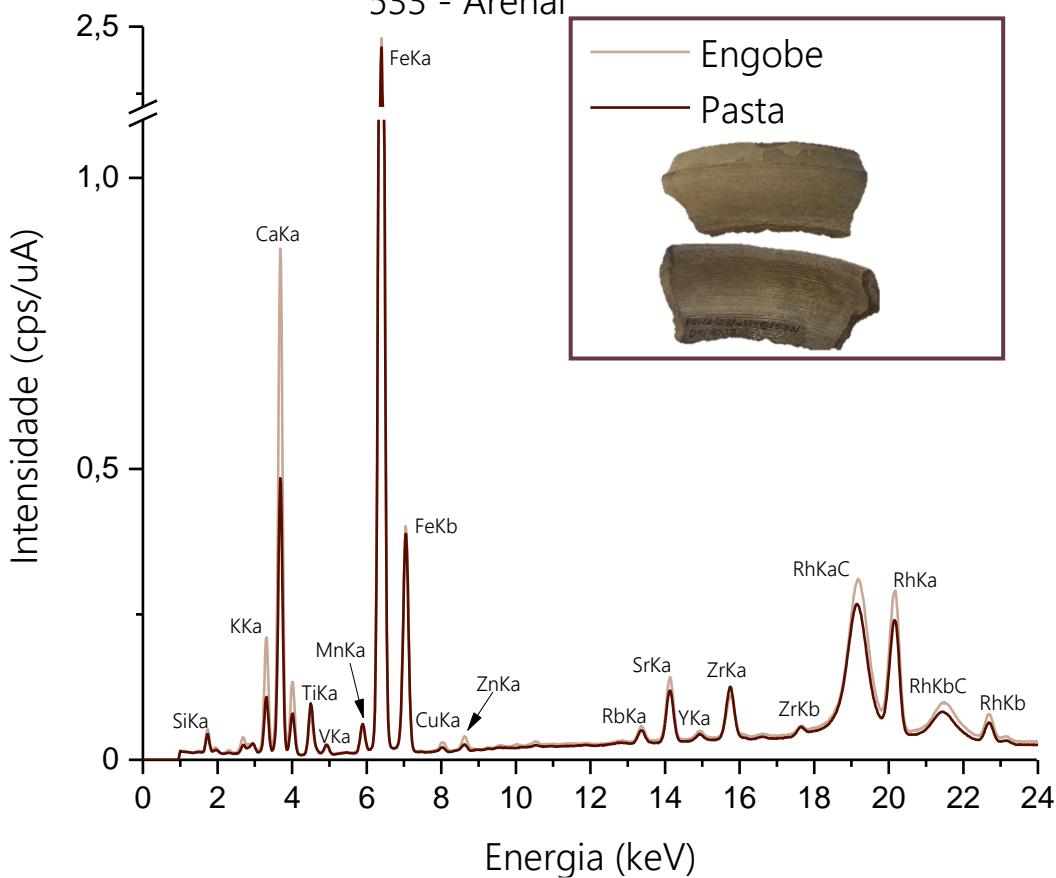


Figura 306 – Espectros referente a amostra 534A.

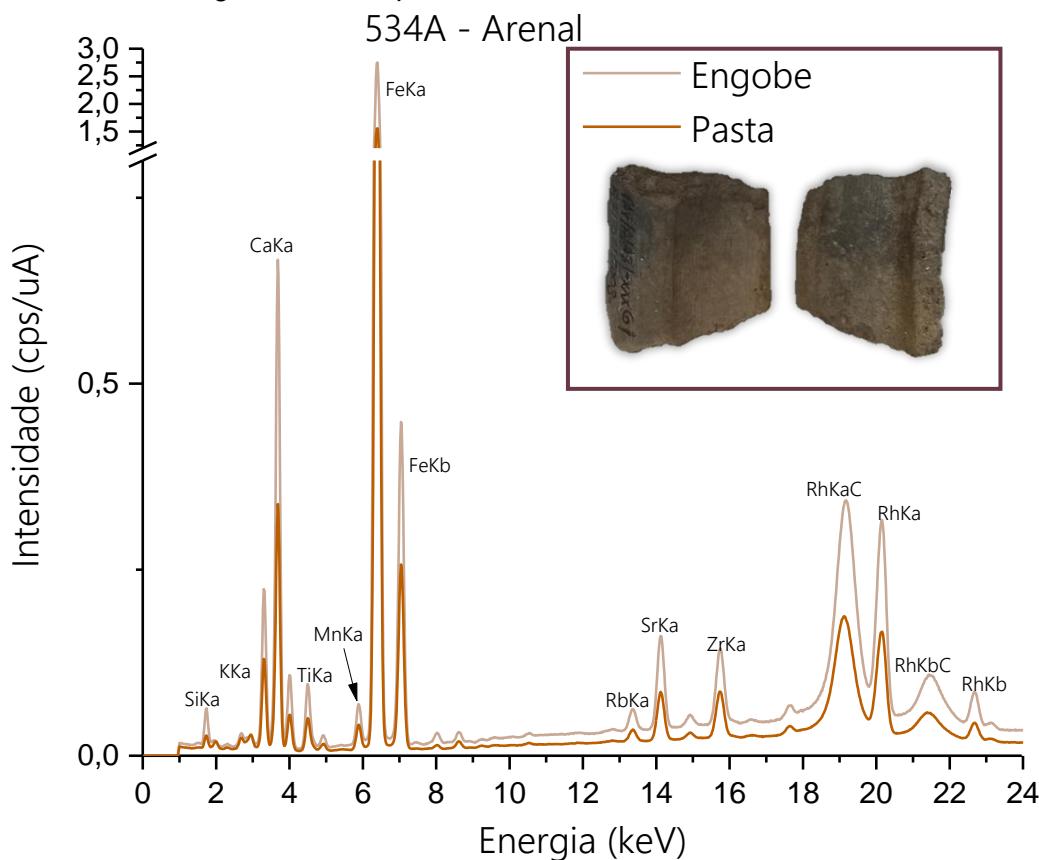


Figura 307 – Espectros referente a amostra 534B.

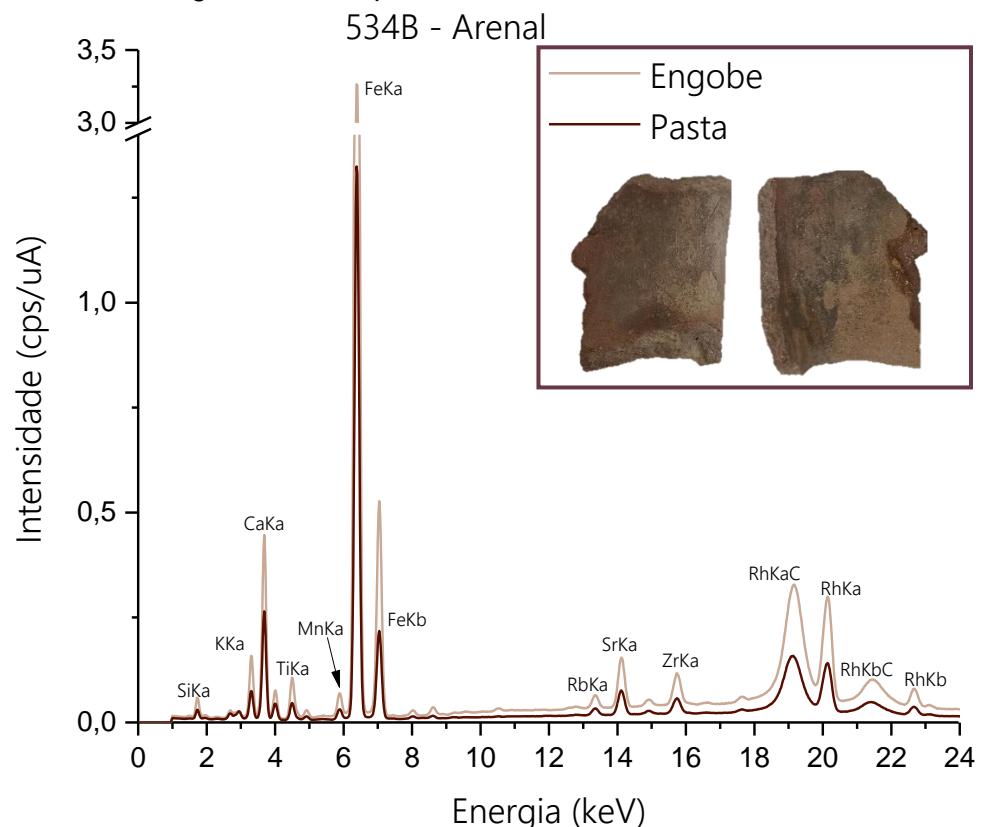


Figura 308 – Espectros referente a amostra 539A.

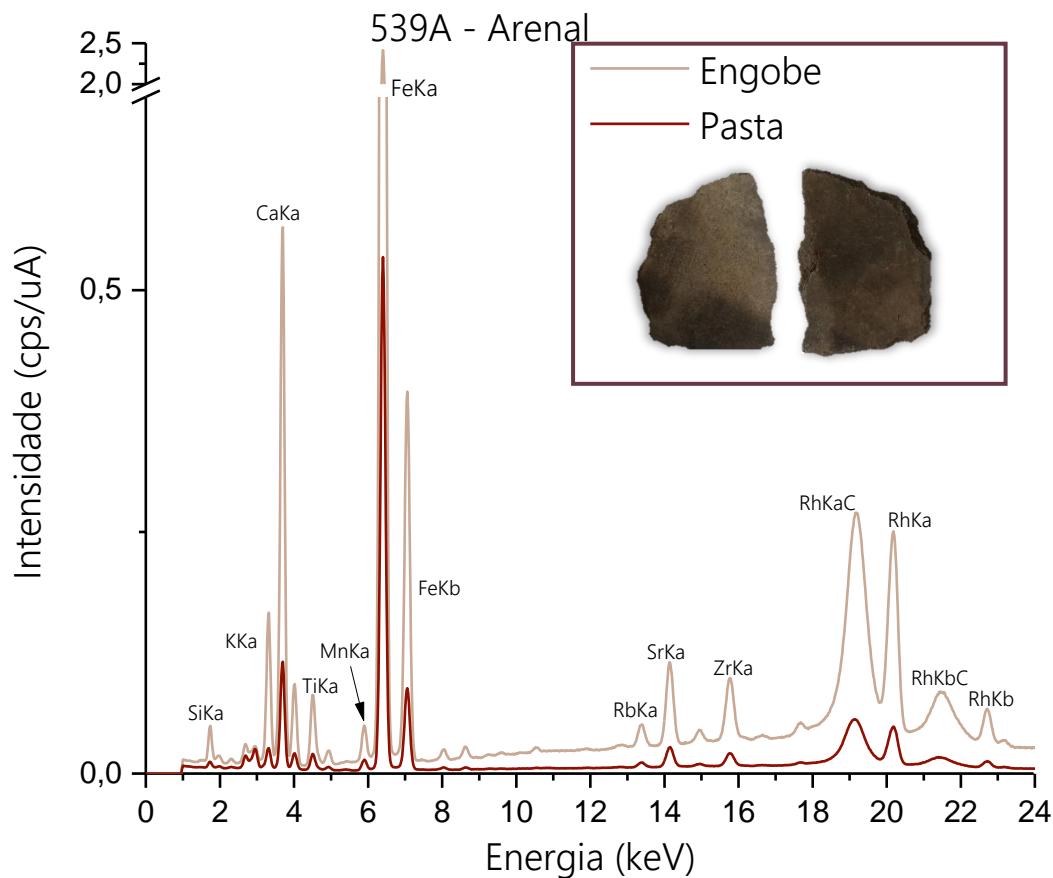


Figura 309 – Espectros referente a amostra 539B.

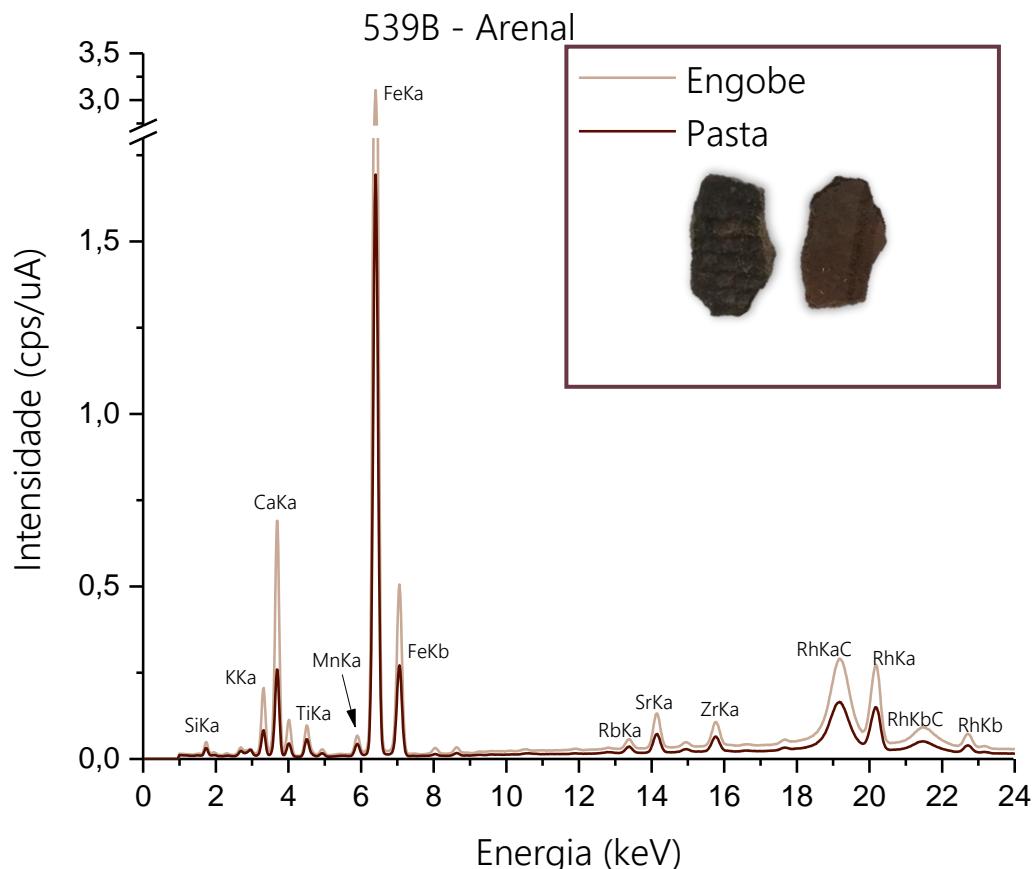


Figura 310 – Espectros referente a amostra 539C.

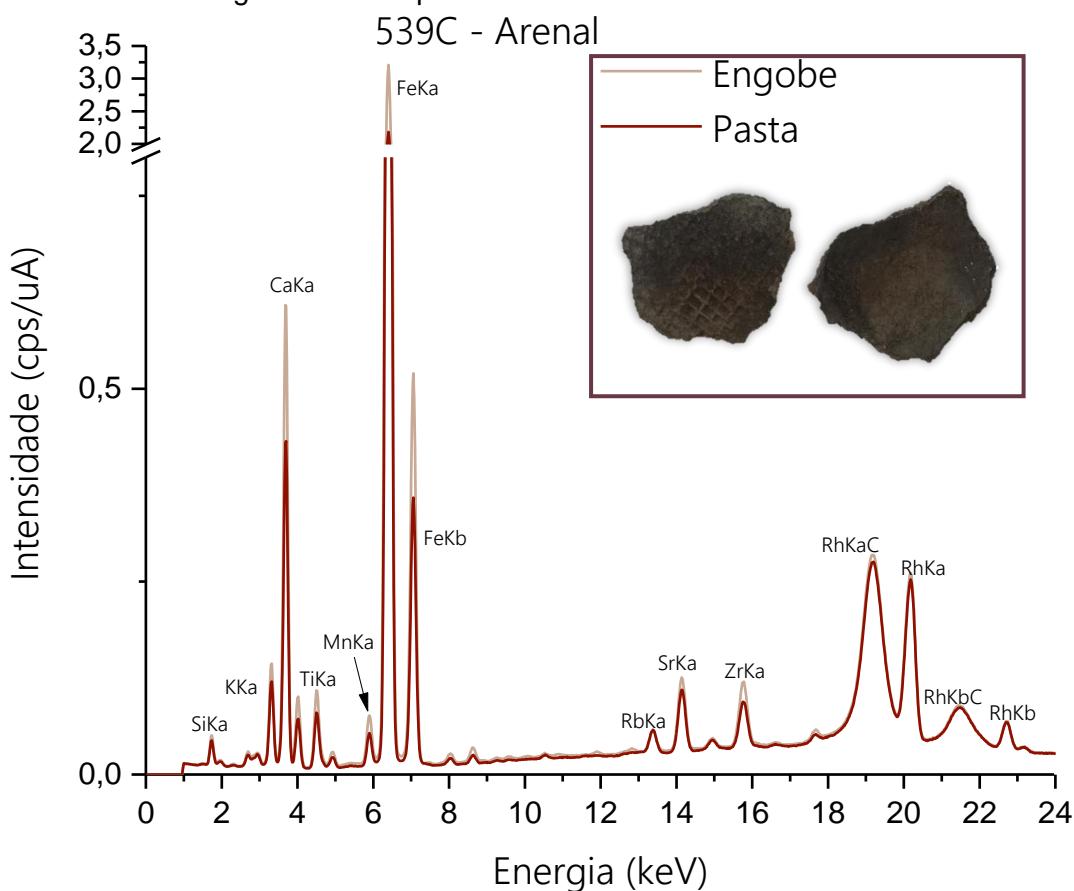


Figura 311 – Espectros referente a amostra 540.

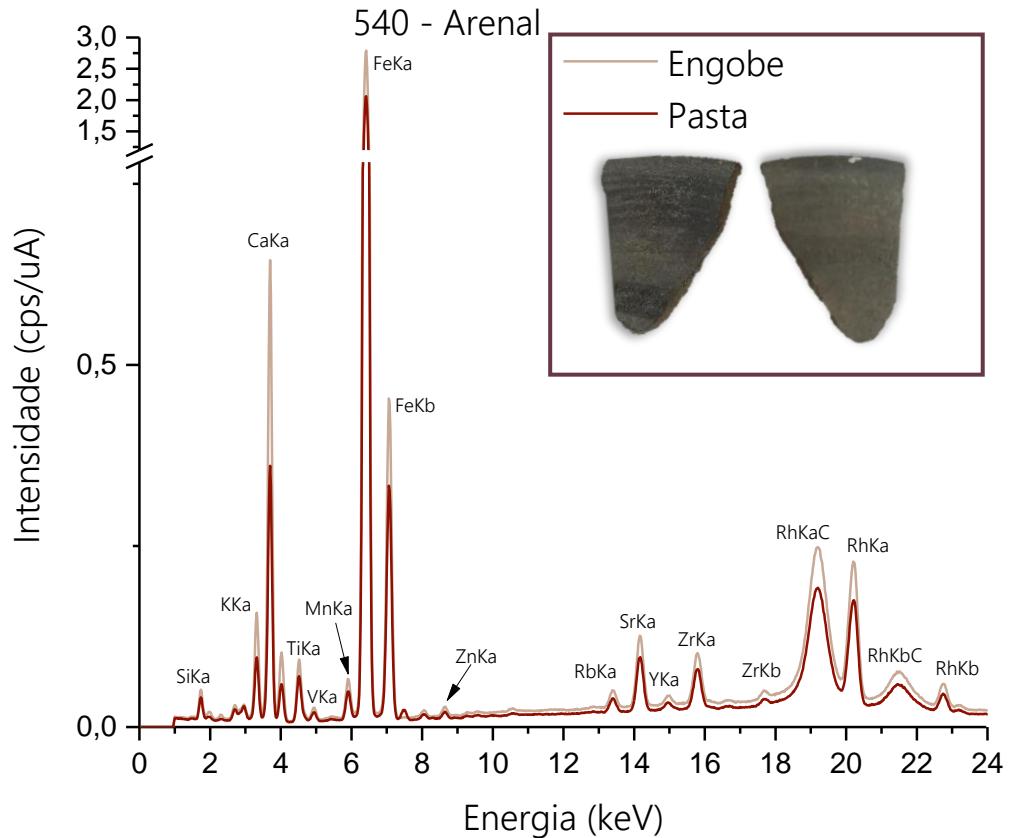


Figura 312 – Espectros referente a amostra 542A.

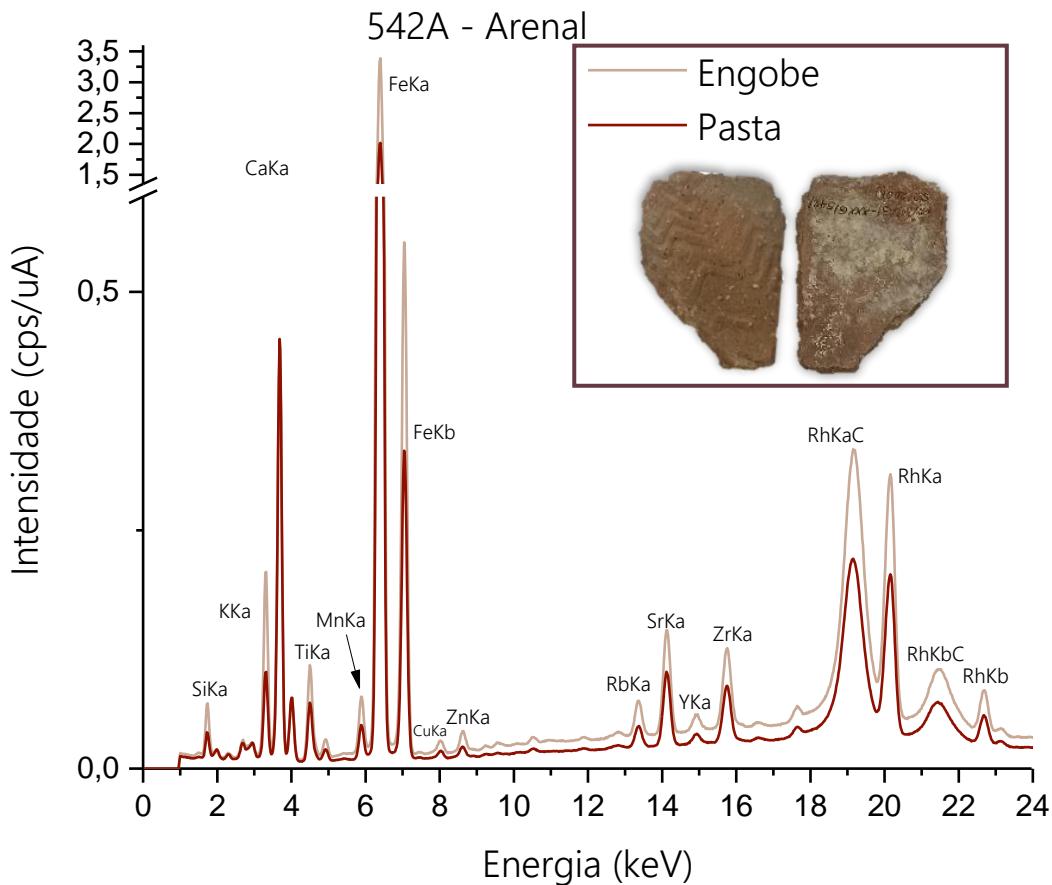


Figura 313 – Espectros referente a amostra 542B.

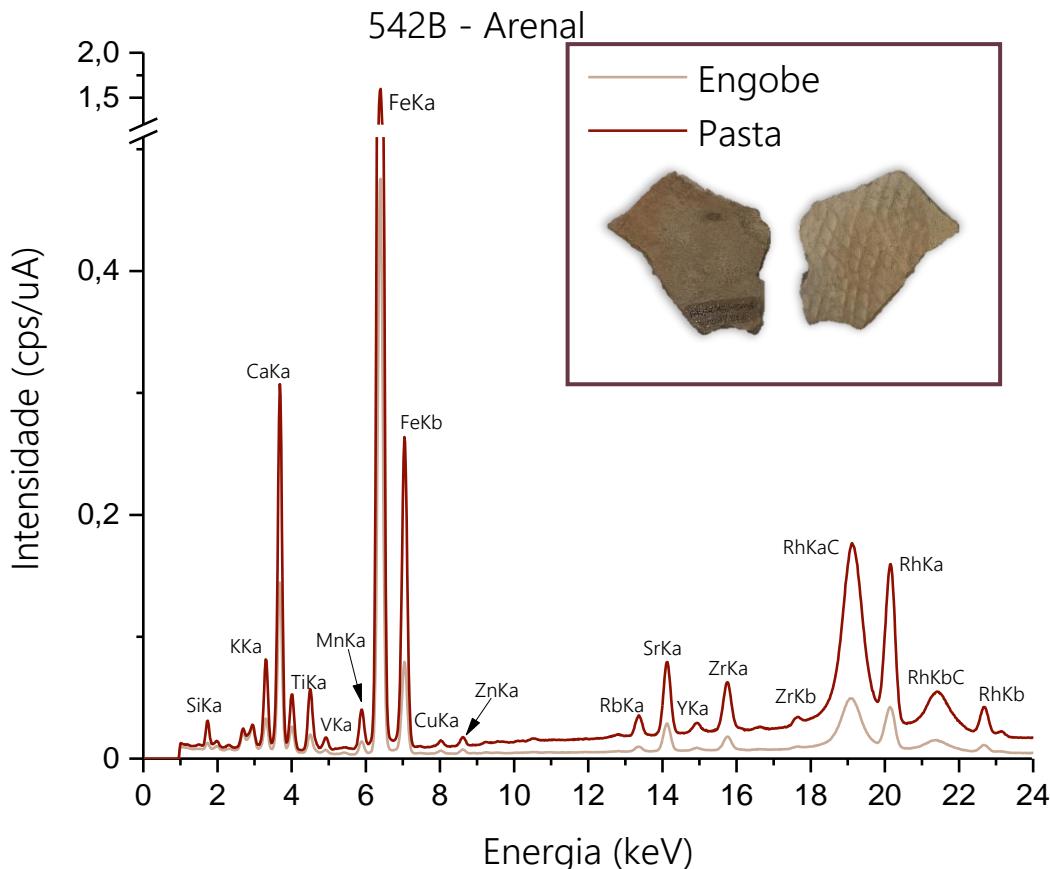


Figura 314 – Espectros referente a amostra 548A.

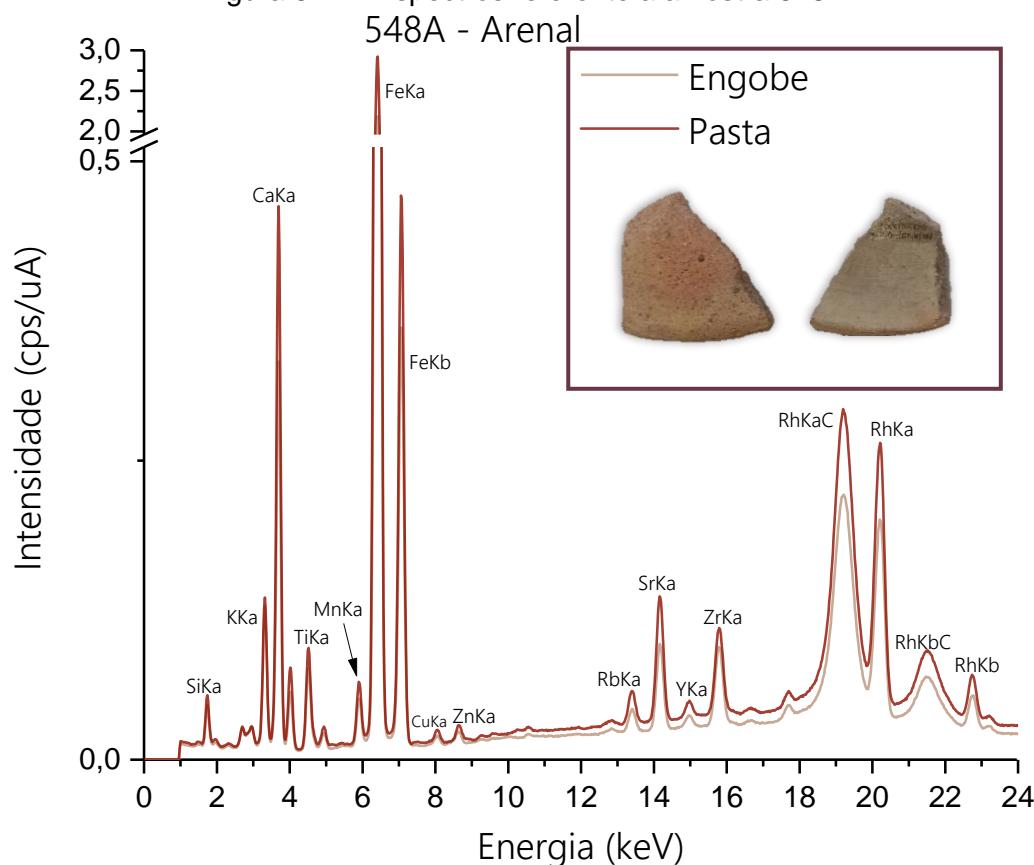


Figura 315 – Espectros referente a amostra 548B.

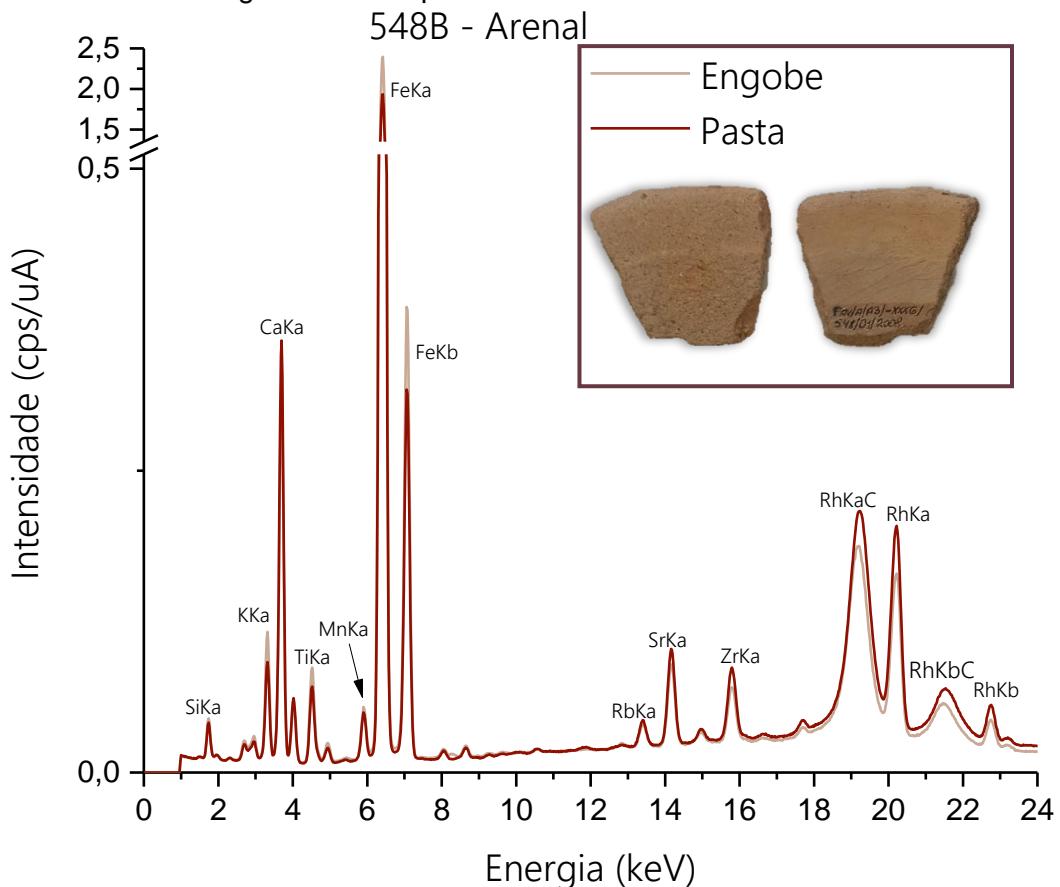


Figura 316 – Espectros referente a amostra 548C.

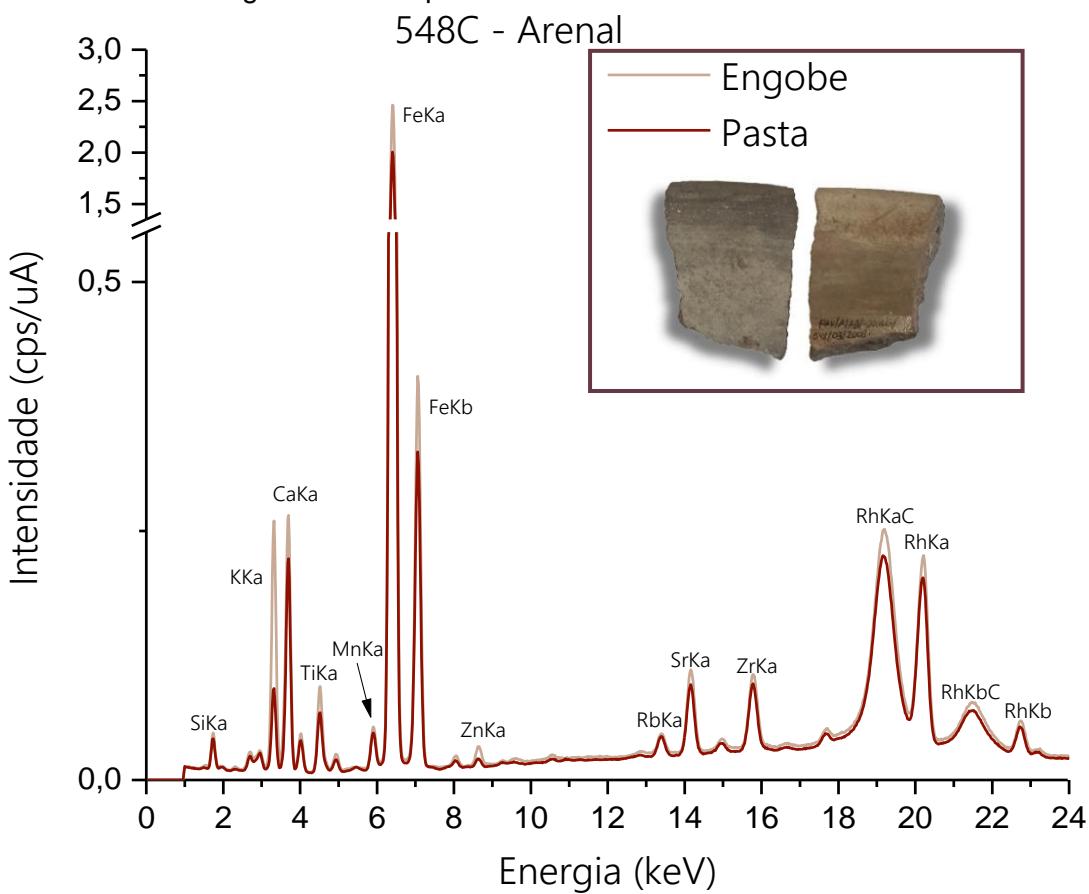


Figura 317 – Espectros referente a amostra 209.
209 - Huaca Collud

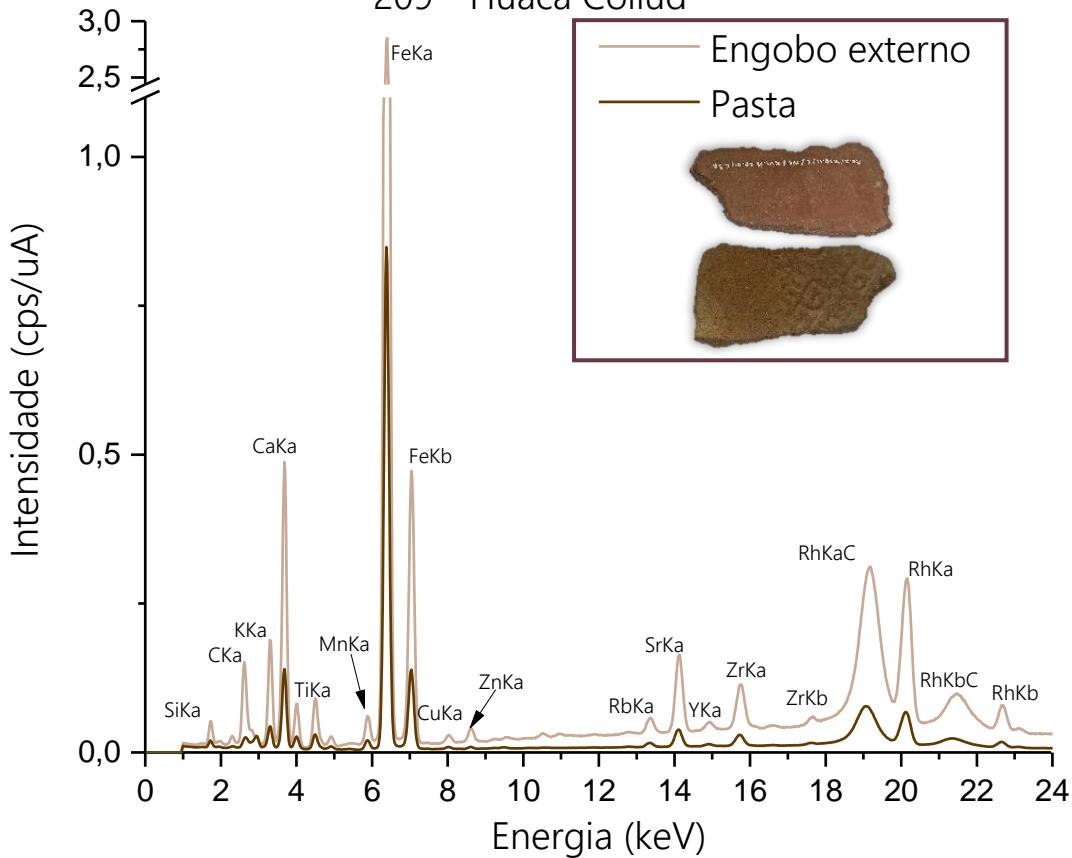


Figura 318 – Espectros referente a amostra 215A.
215A - Huaca Collud

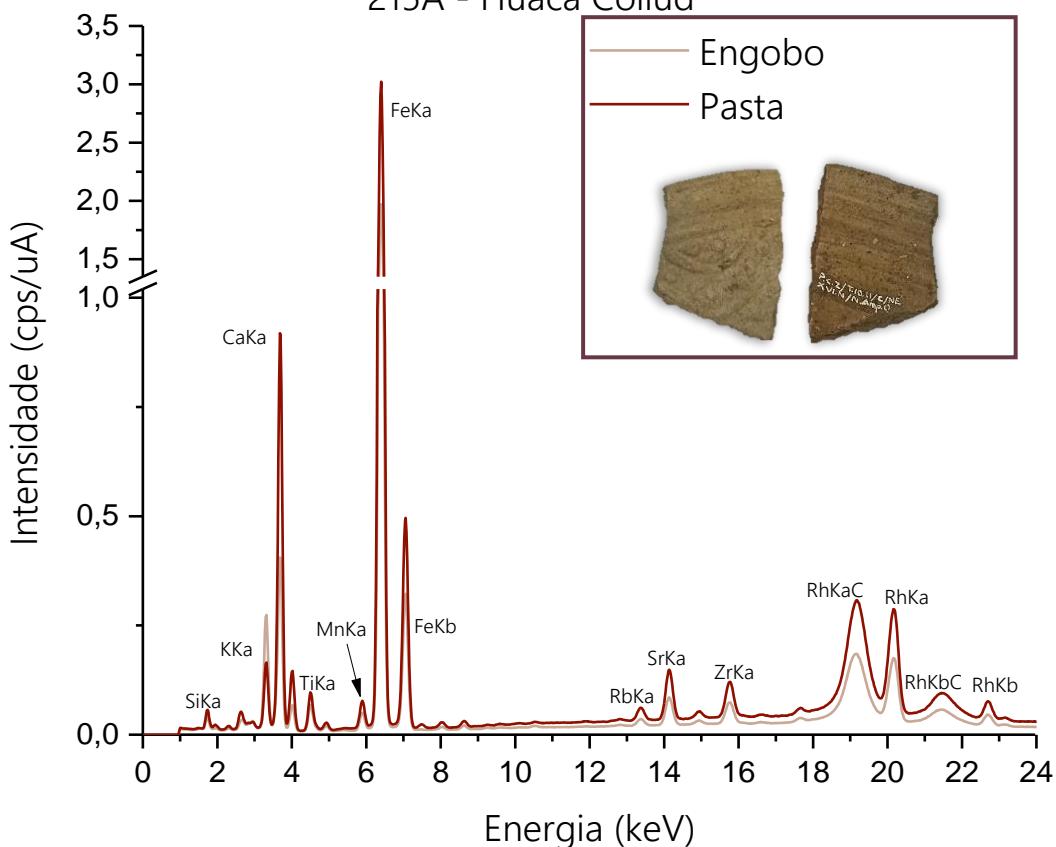


Figura 319 – Espectros referente a amostra 215B.
215B - Huaca Collud

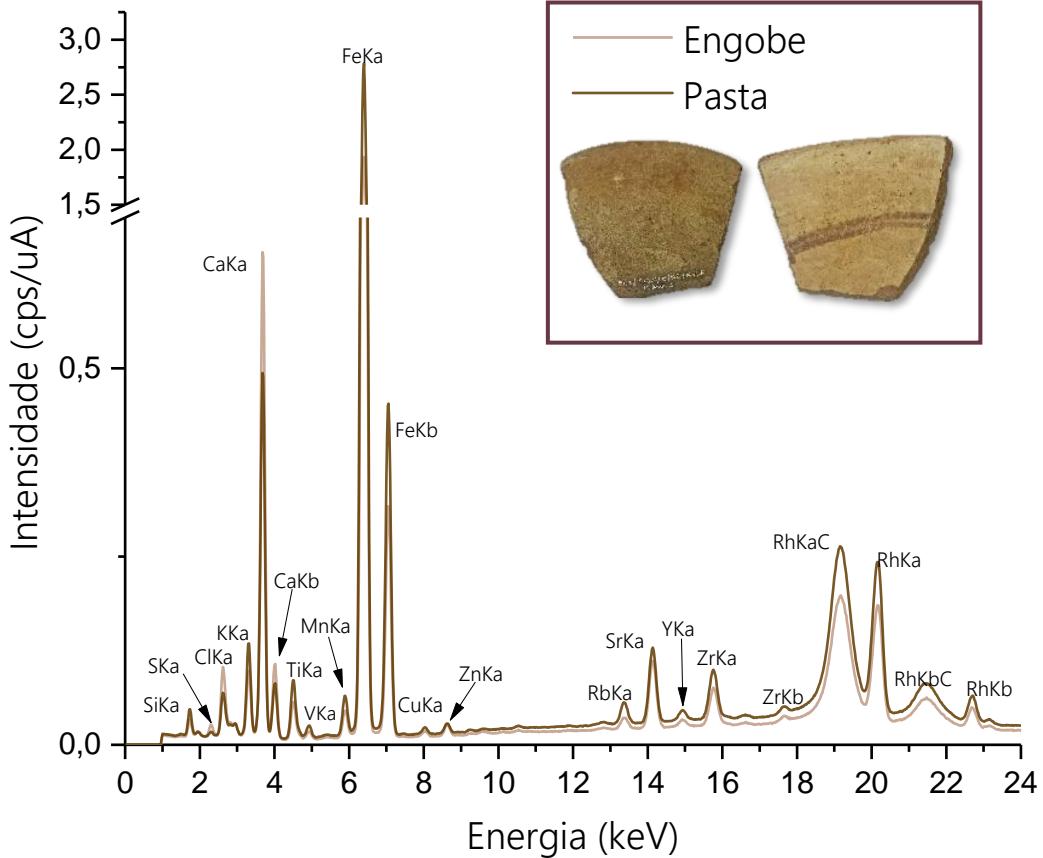


Figura 320 – Espectros referente a amostra 216.

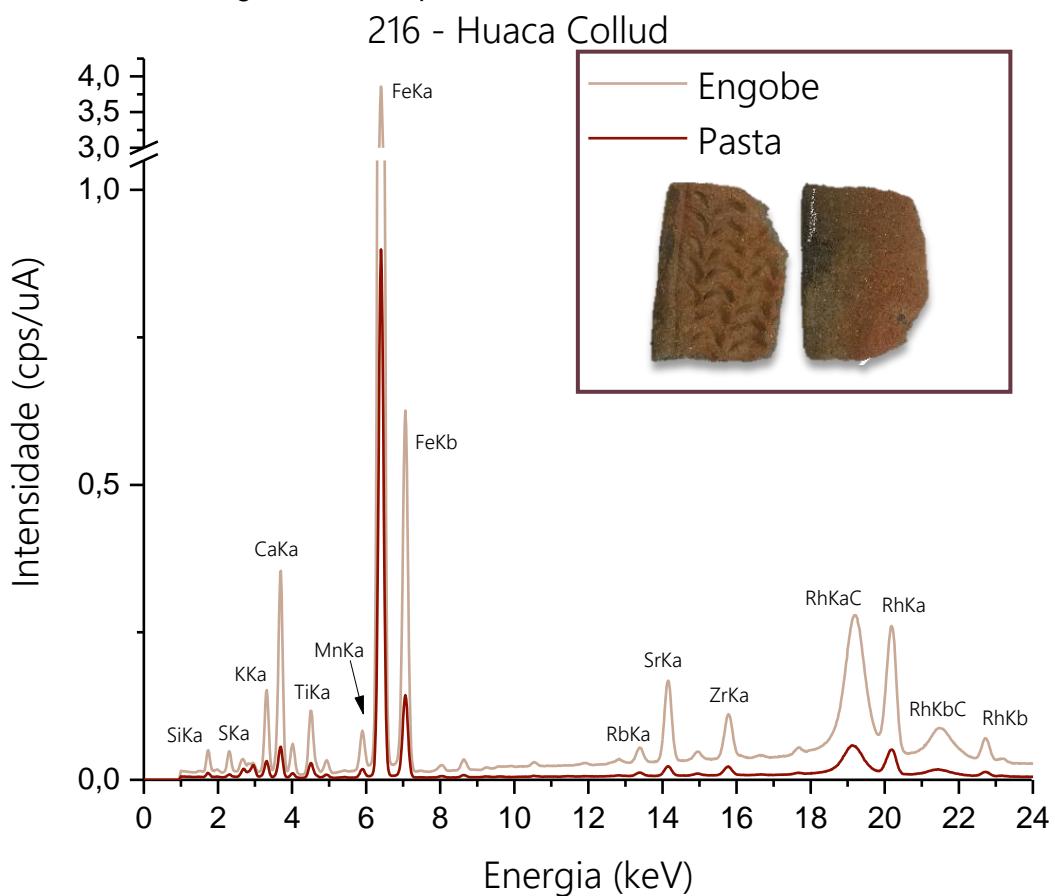


Figura 321 – Espectros referente a amostra 219A.
219A - Huaca Collud

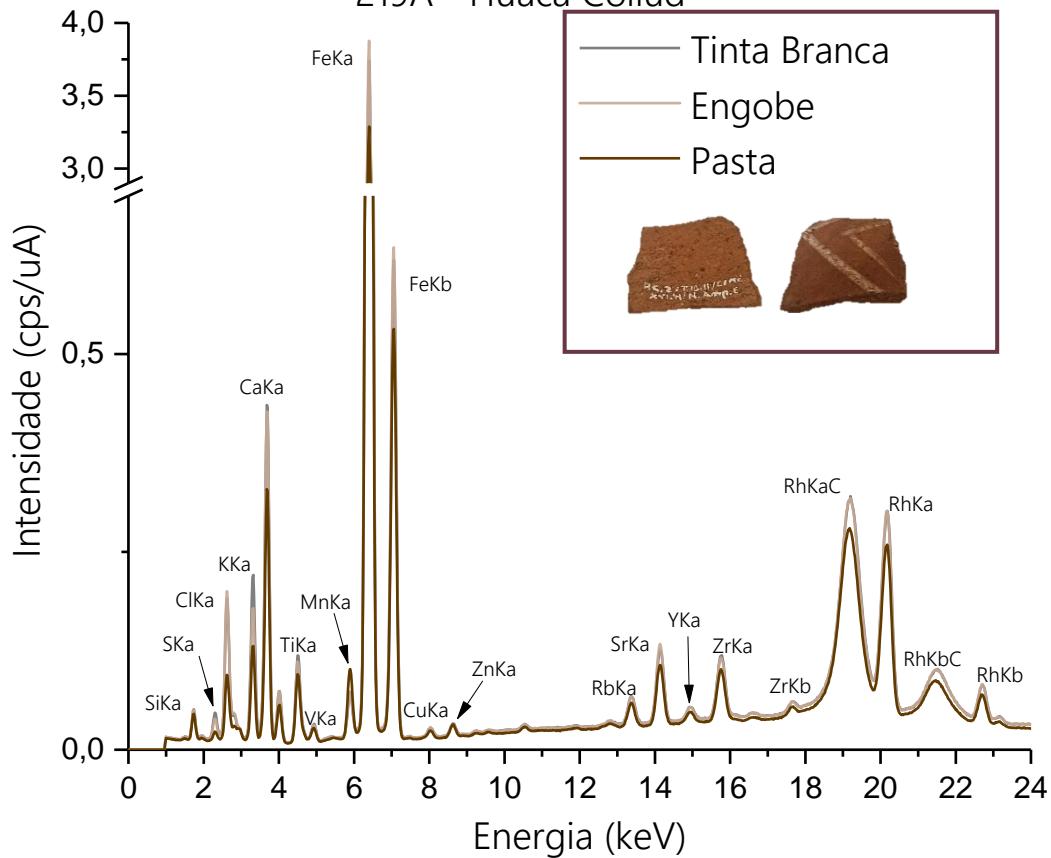


Figura 322 – Espectros referente a amostra 222A.

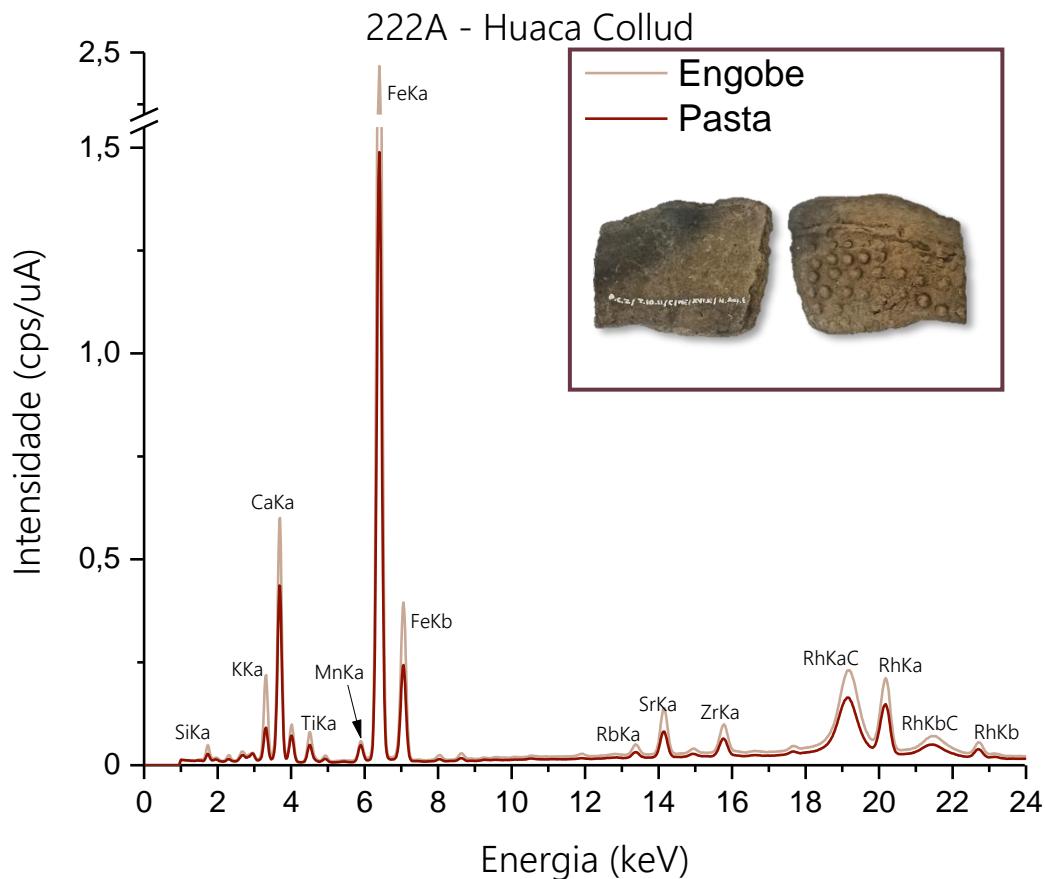


Figura 323 – Espectros referente a amostra 222B.

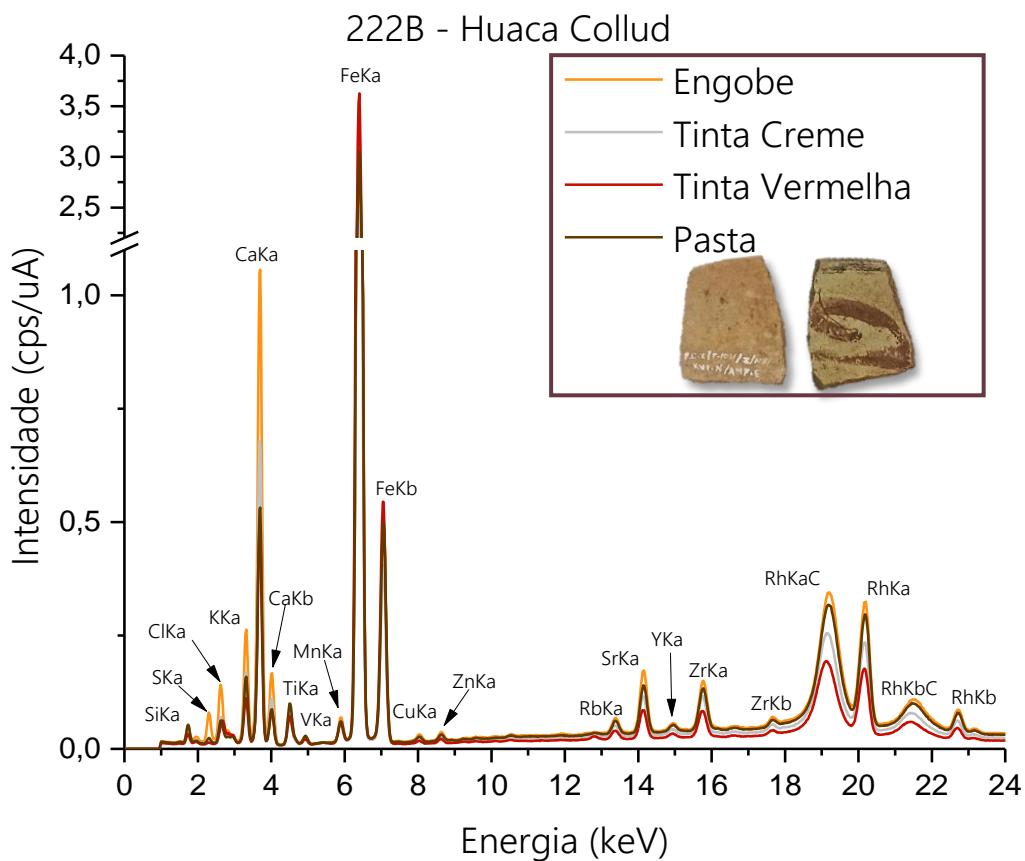


Figura 324 – Espectros referente a amostra 222C.

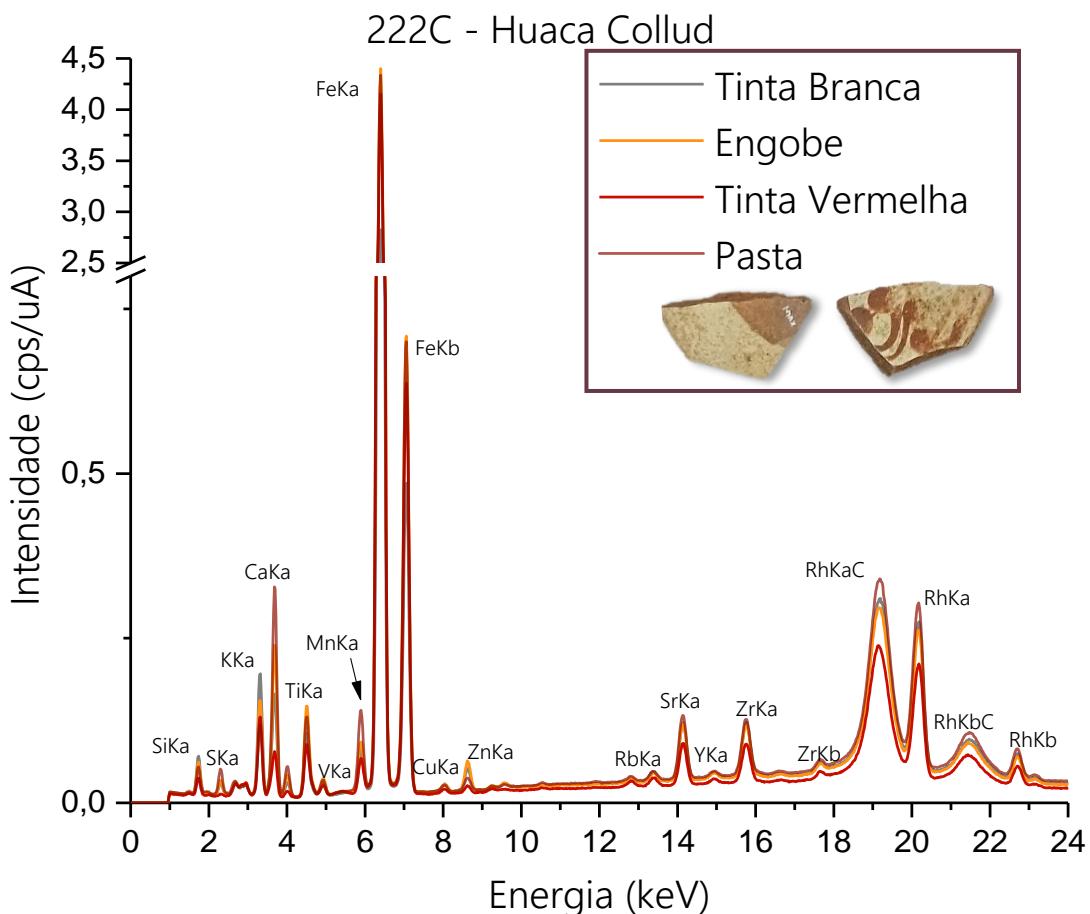


Figura 325 – Espectros referente a amostra 222D.

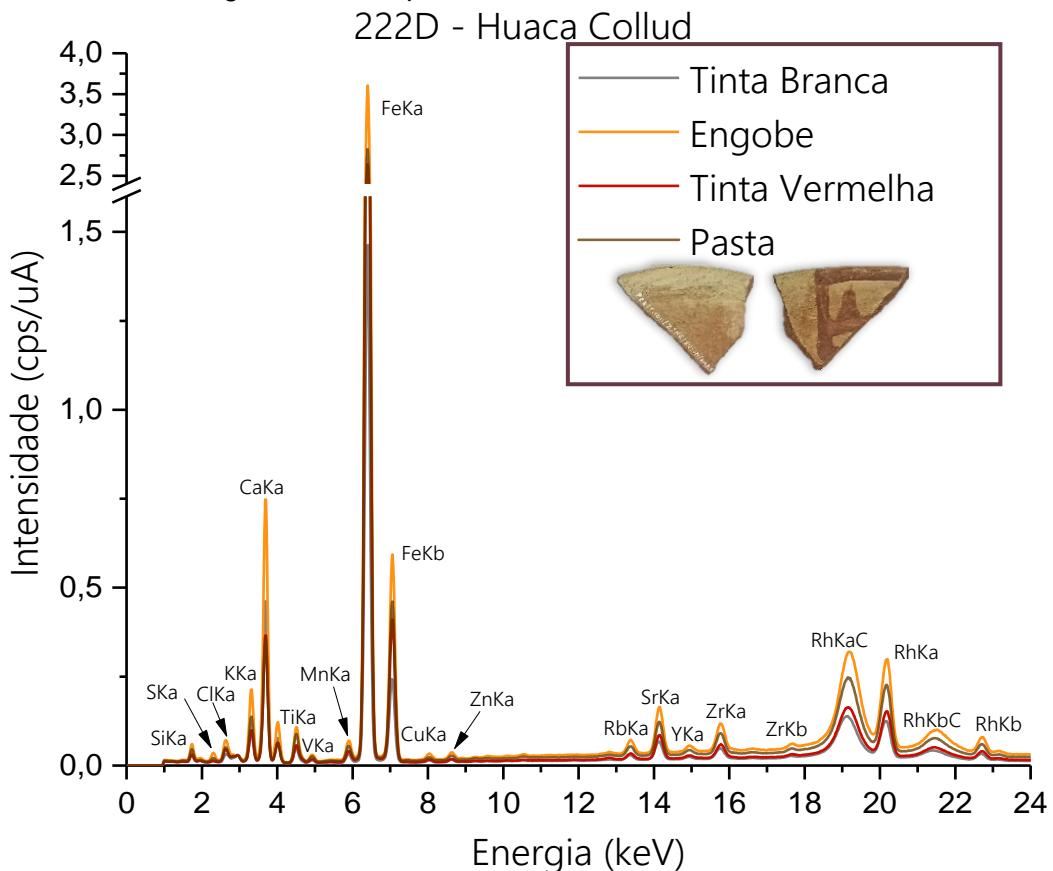


Figura 326 – Espectros referente a amostra 222E.

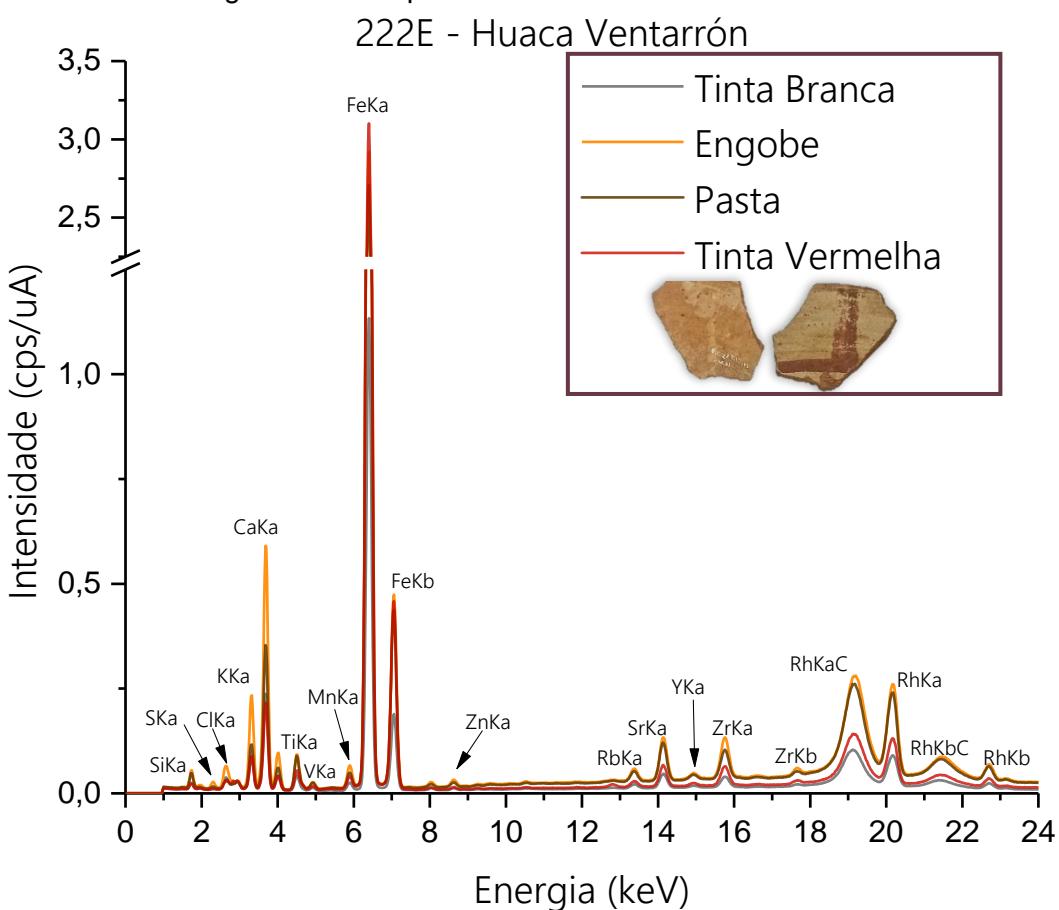


Figura 327 – Espectros referente a amostra 222F.

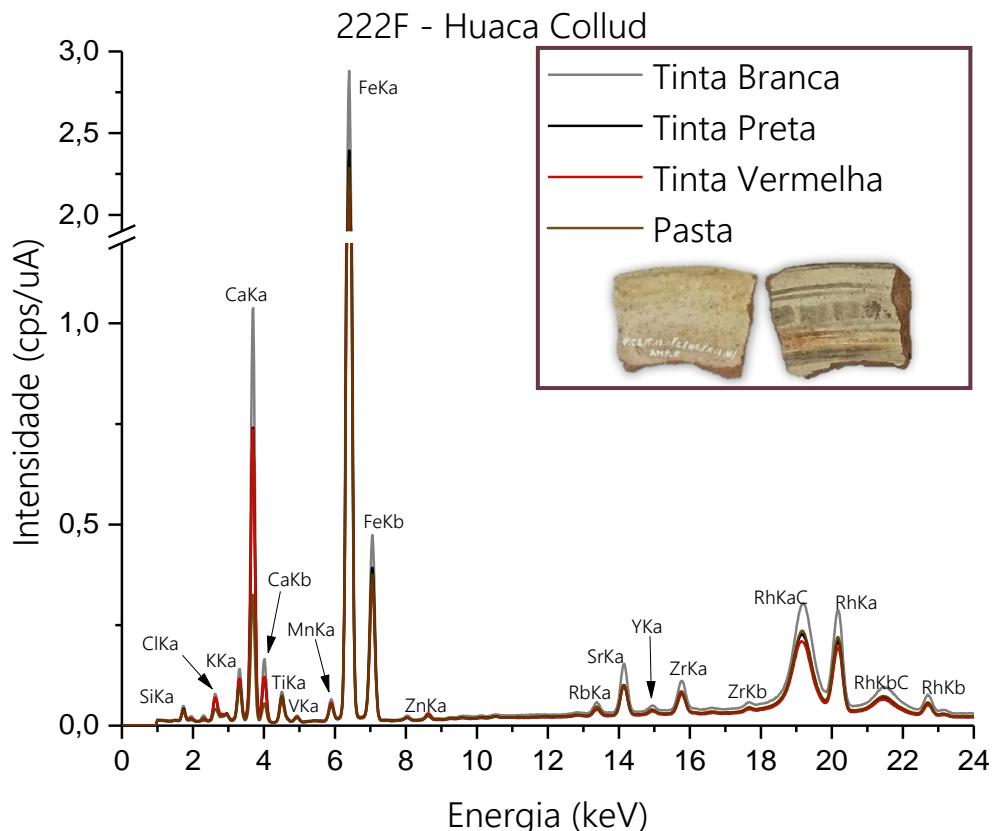


Figura 328 – Espectros referente a amostra 223.

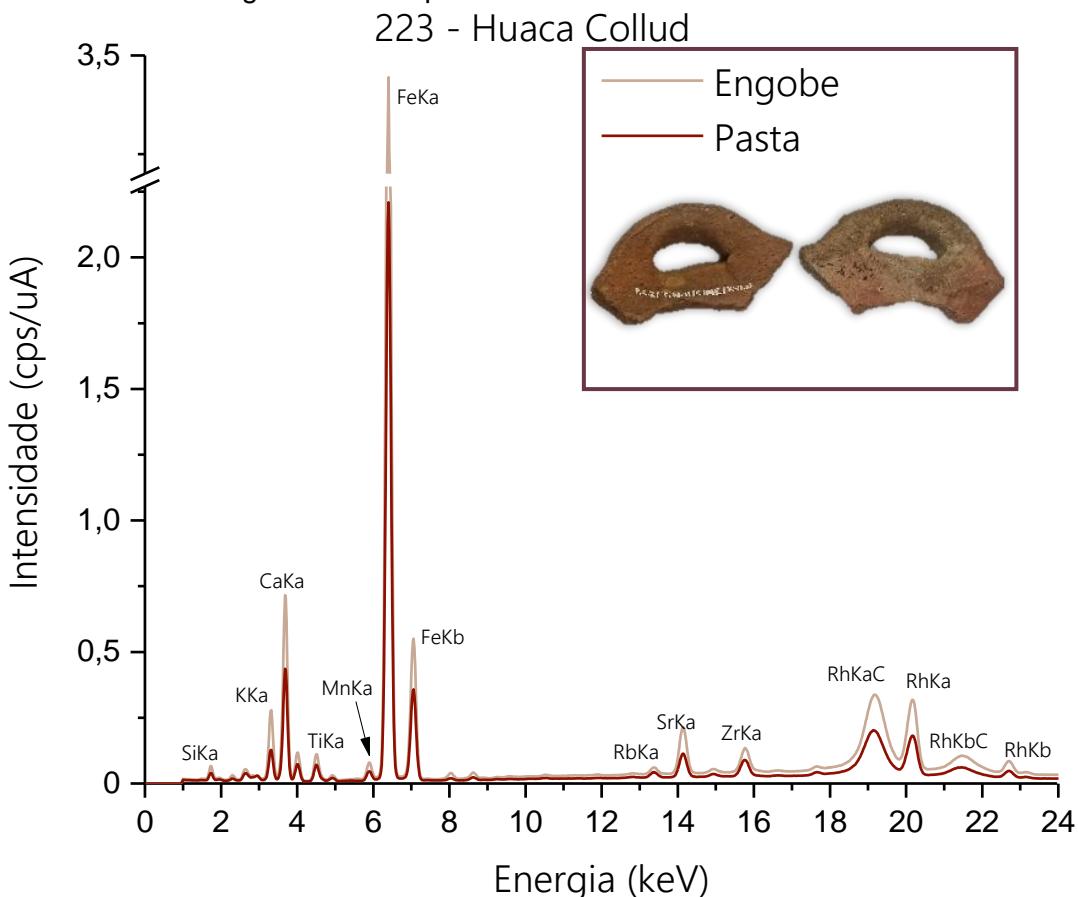


Figura 329 – Espectros referente a amostra 226.
226 - Huaca Collud

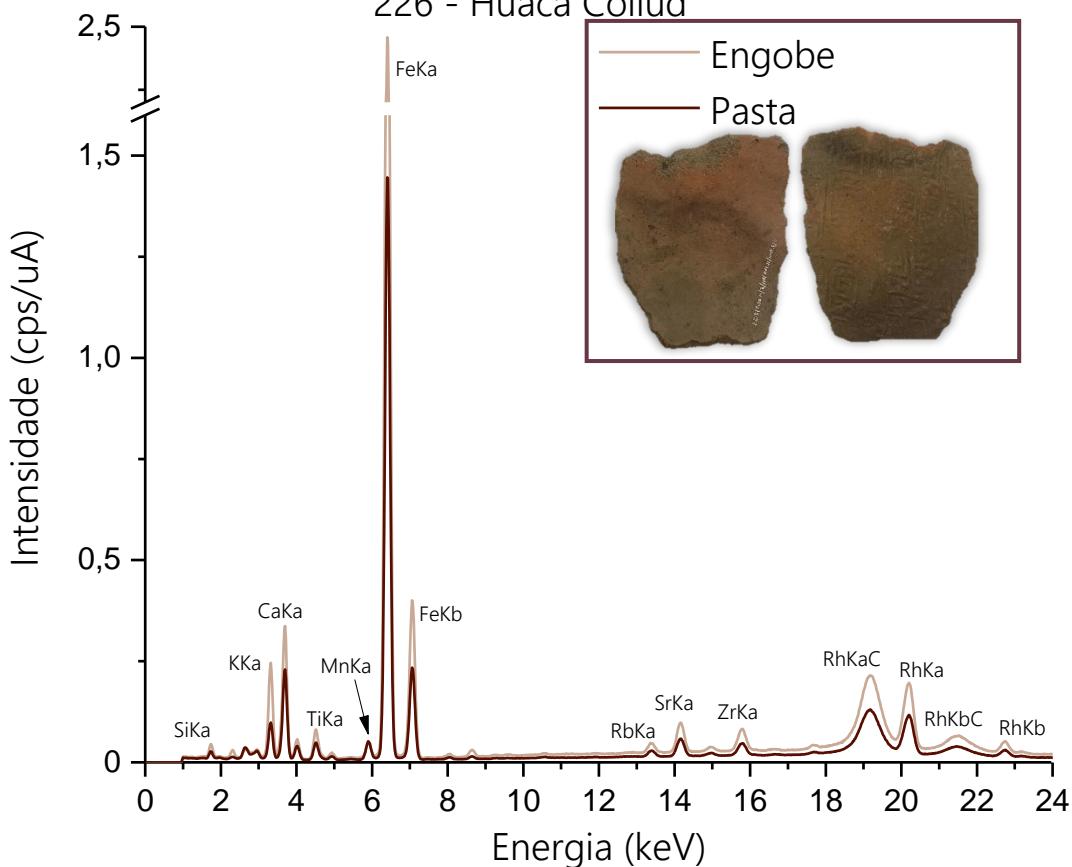


Figura 330 – Espectros referente a amostra 228A.
228A - Huaca Collud

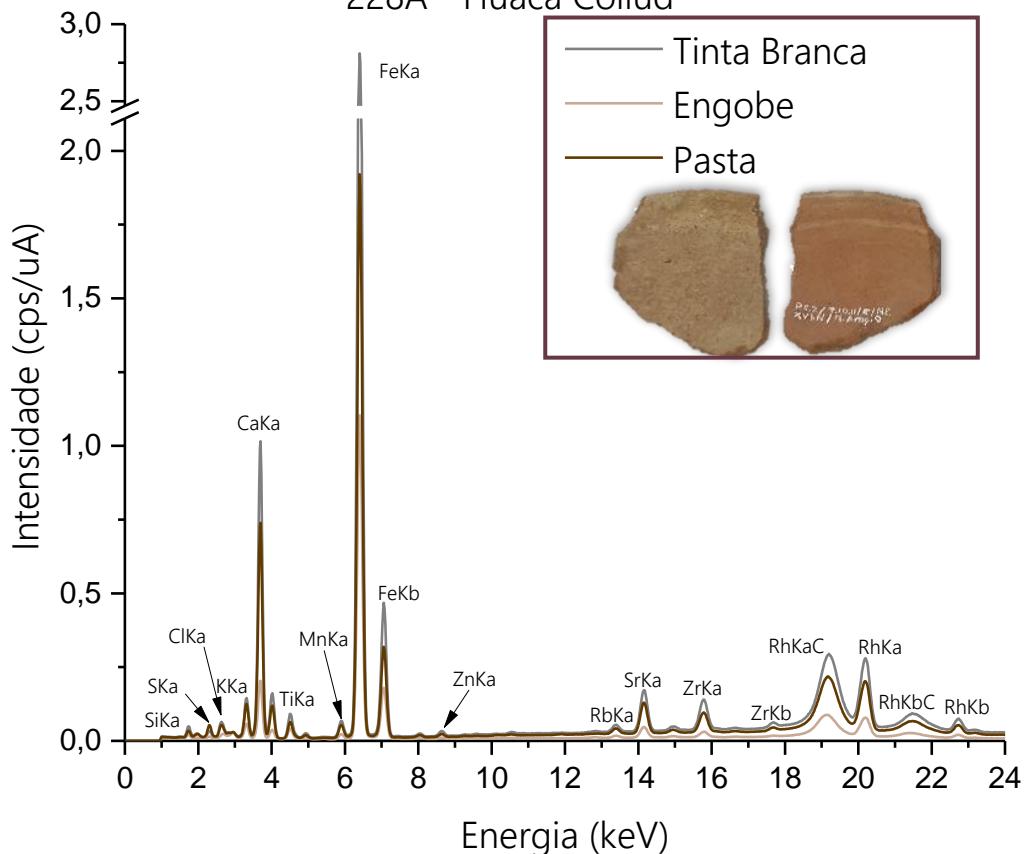


Figura 331 – Espectros referente a amostra 228B.
228B - Huaca Collud

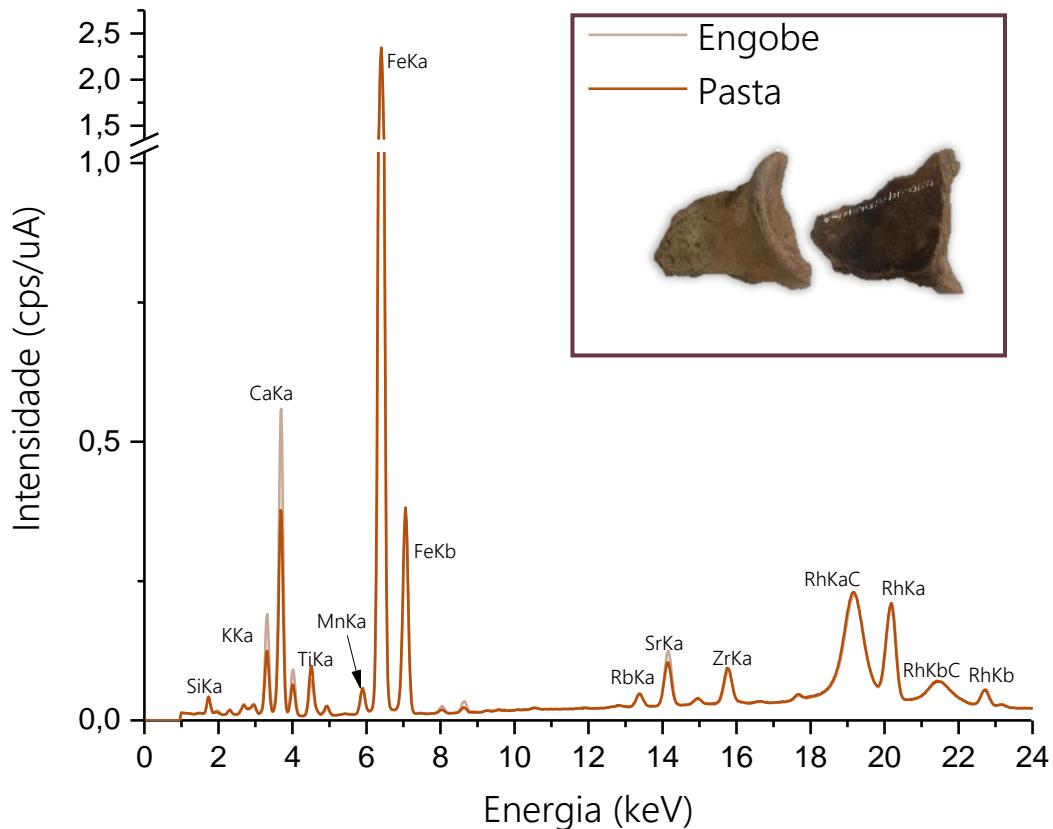


Figura 332 – Espectros referente a amostra 229A.

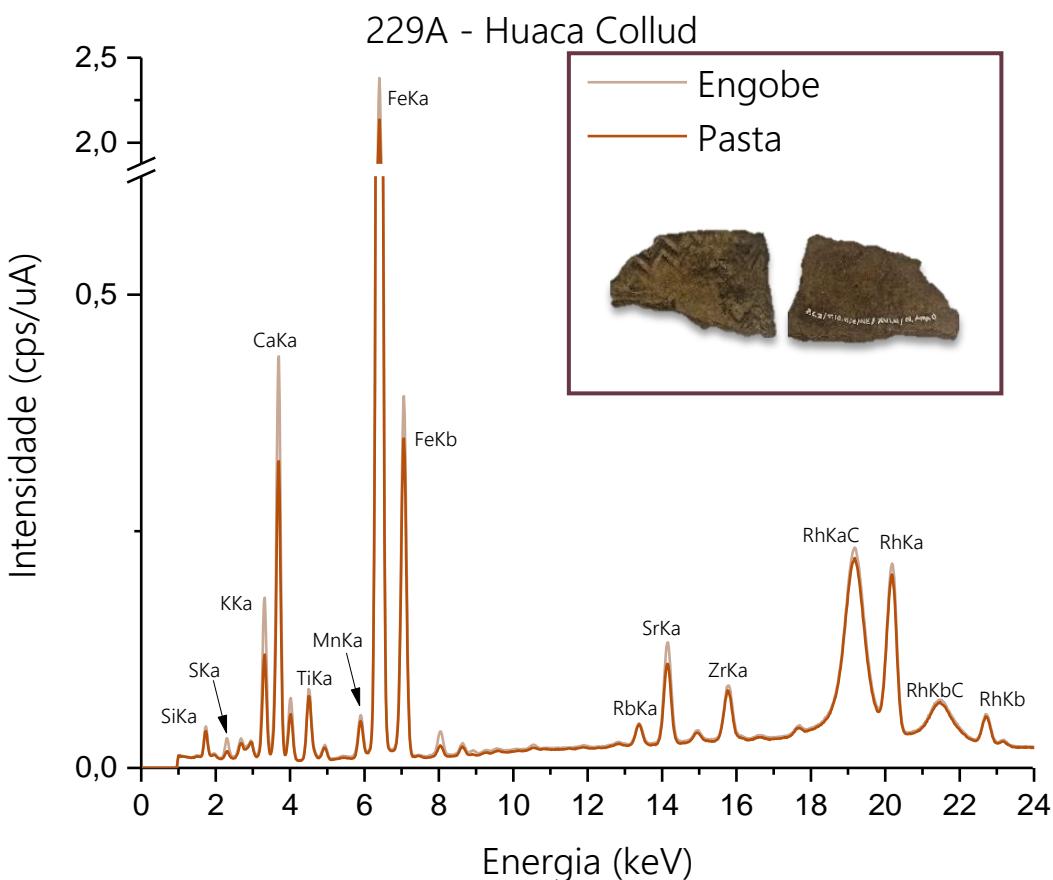


Figura 333 – Espectros referente a amostra 229B.
229B - Huaca Collud

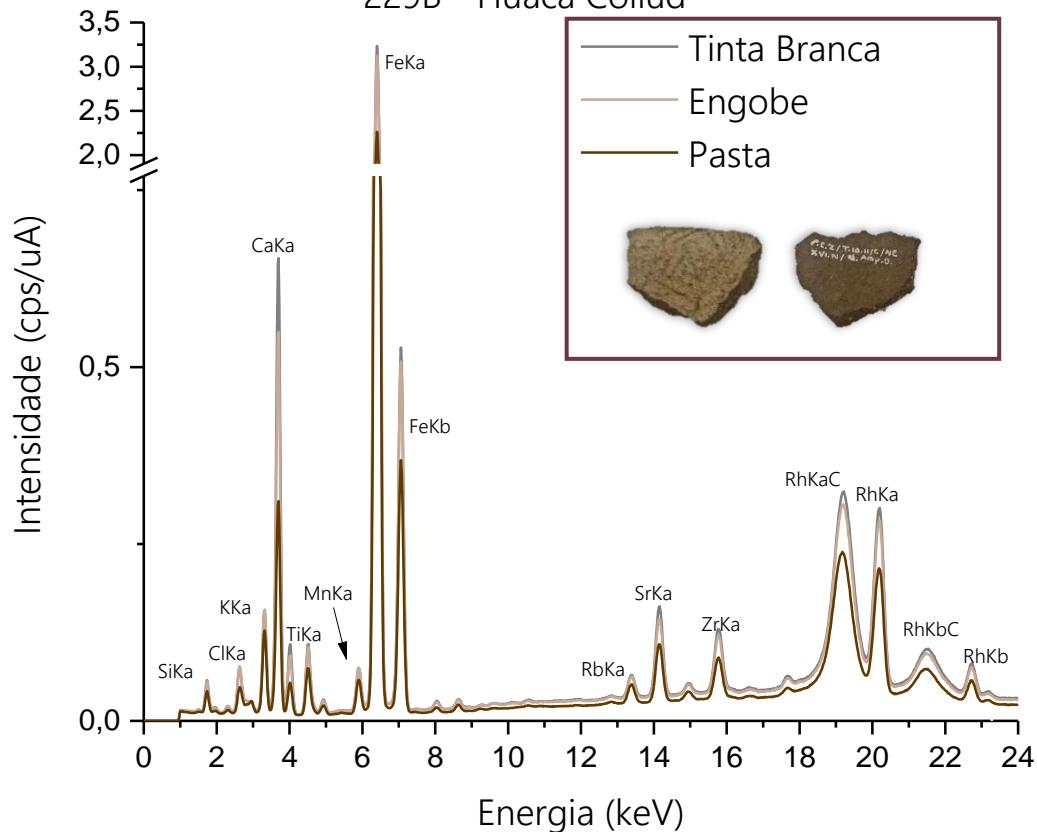


Figura 334 – Espectros referente a amostra 238A.
238A - Huaca Collud

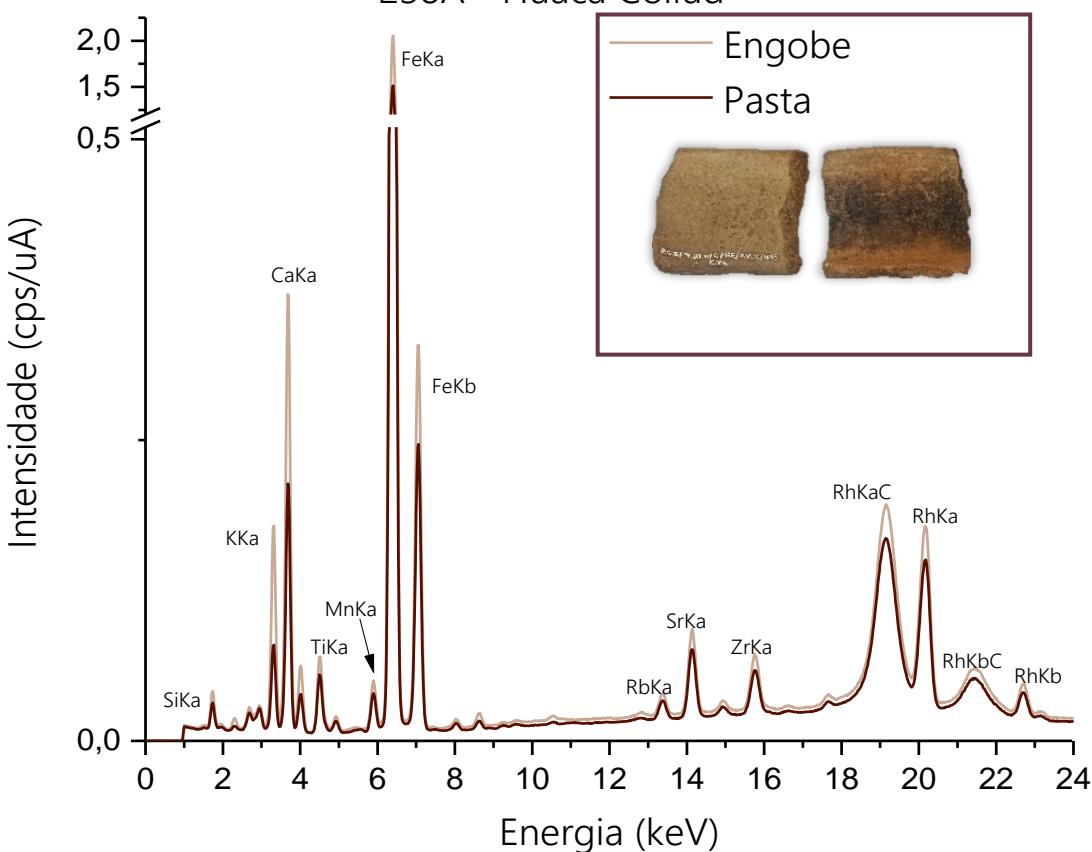


Figura 335 – Espectros referente a amostra 238B.
238B - Huaca Collud

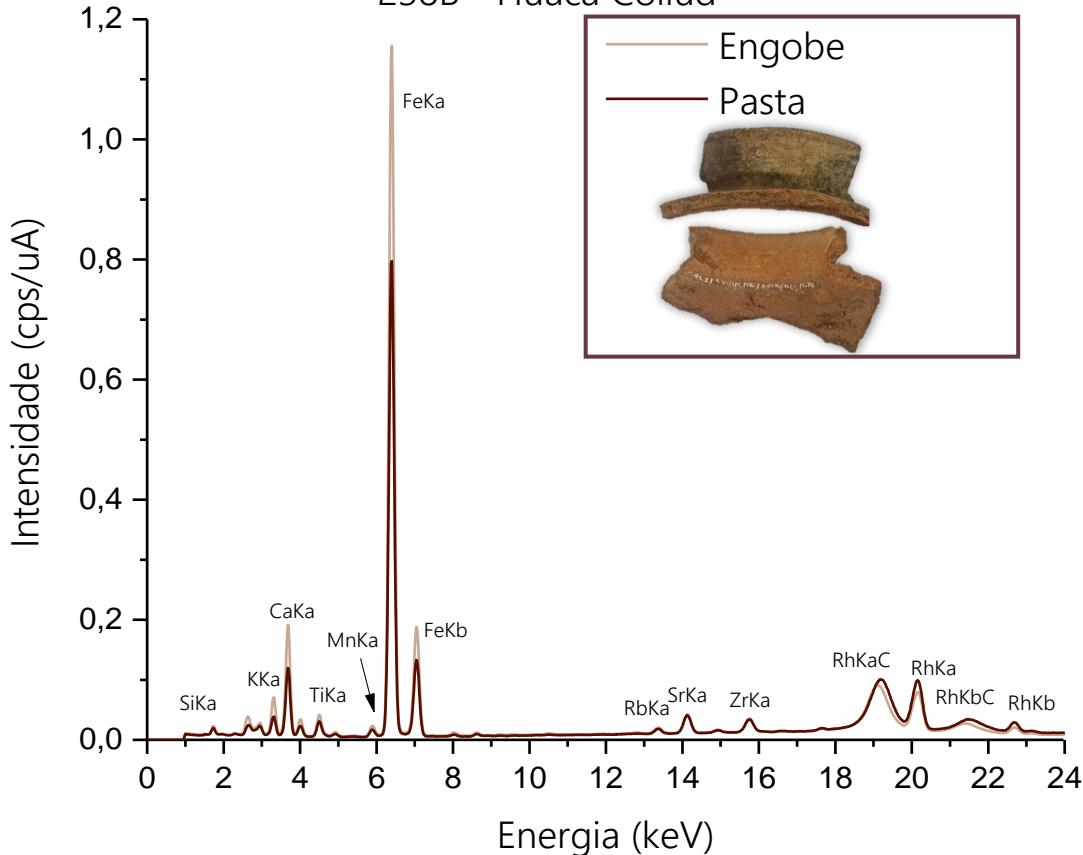


Figura 336 – Espectros referente a amostra 238C.
238C - Huaca Collud

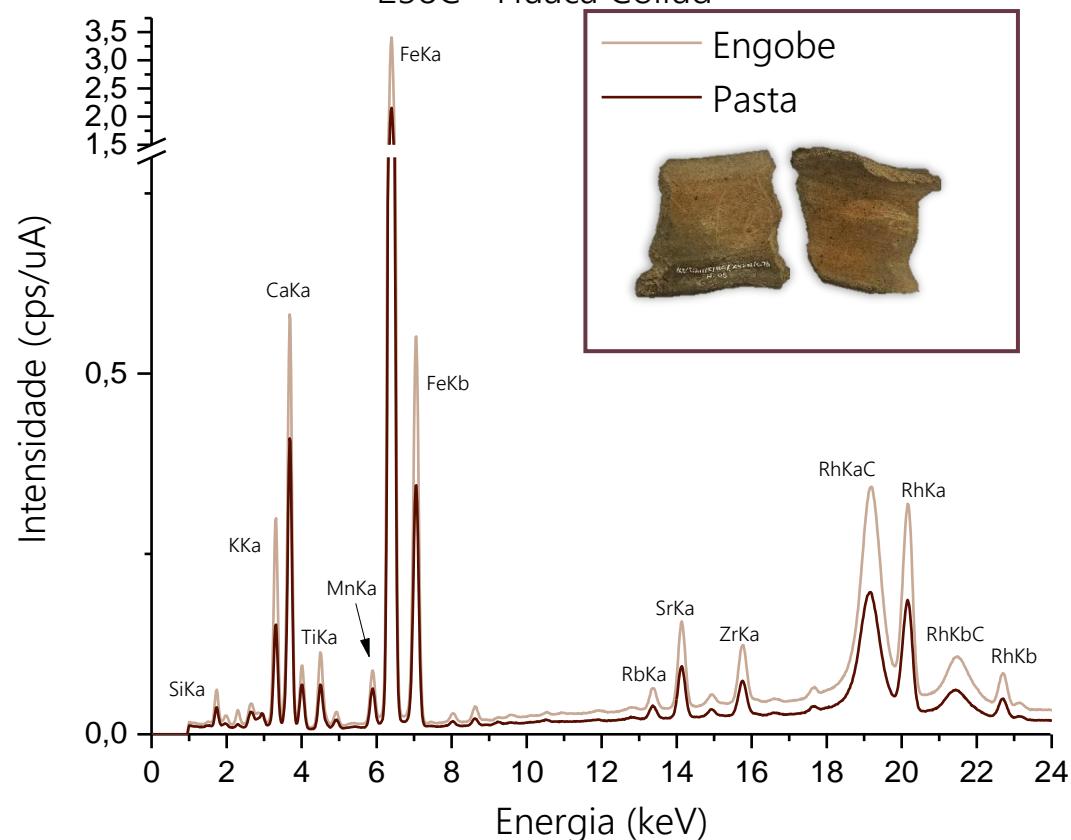


Figura 337 – Espectros referente a amostra 240A.

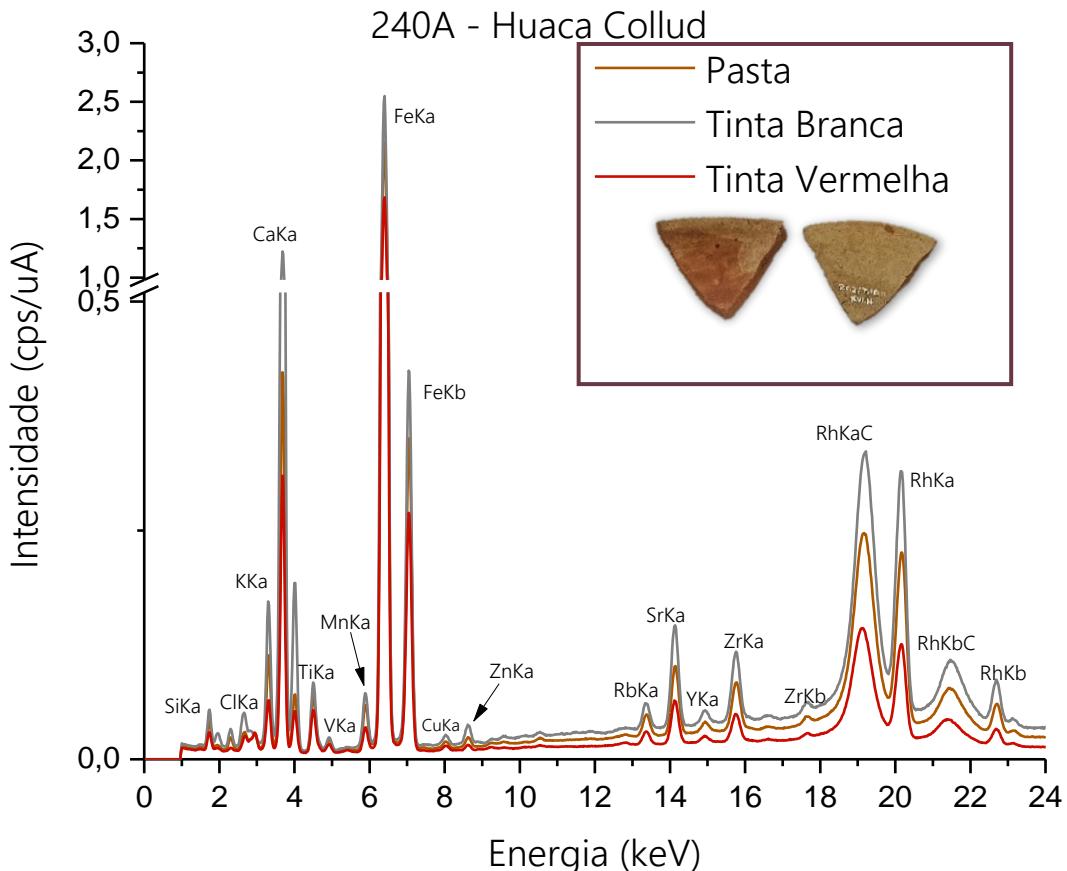


Figura 338 – Espectros referente a amostra 240B.

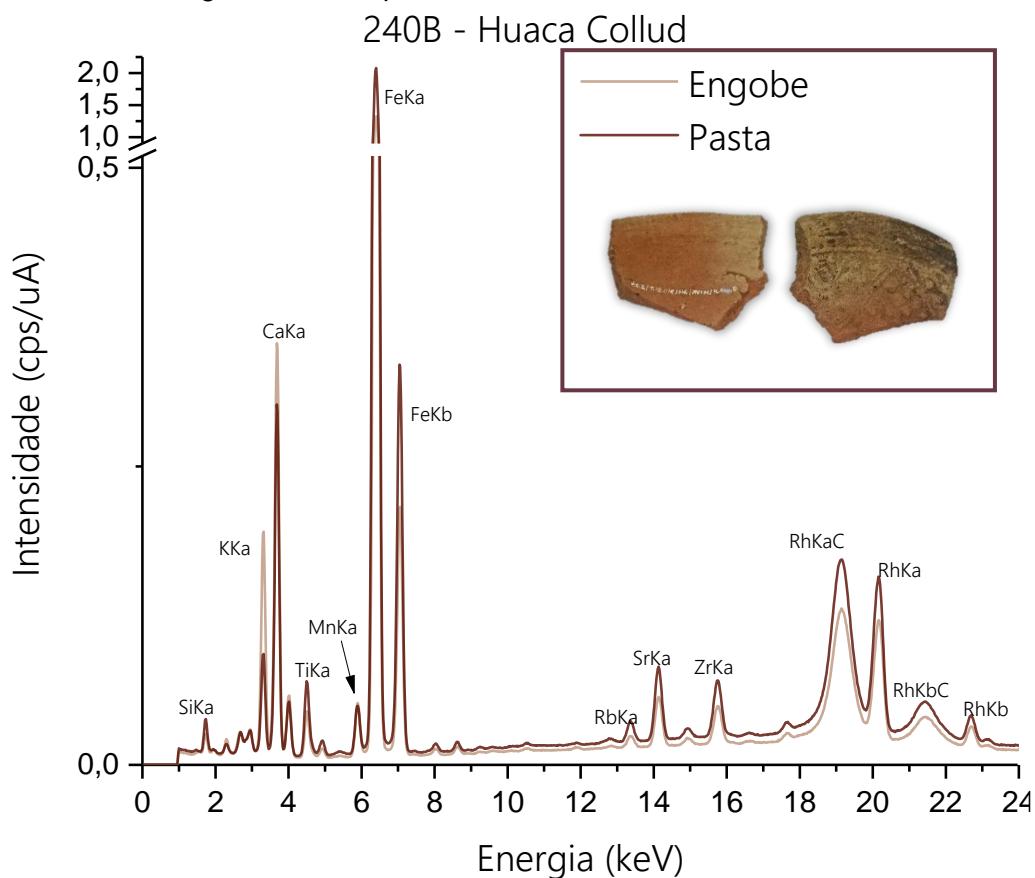


Figura 339 – Espectros referente a amostra 242.

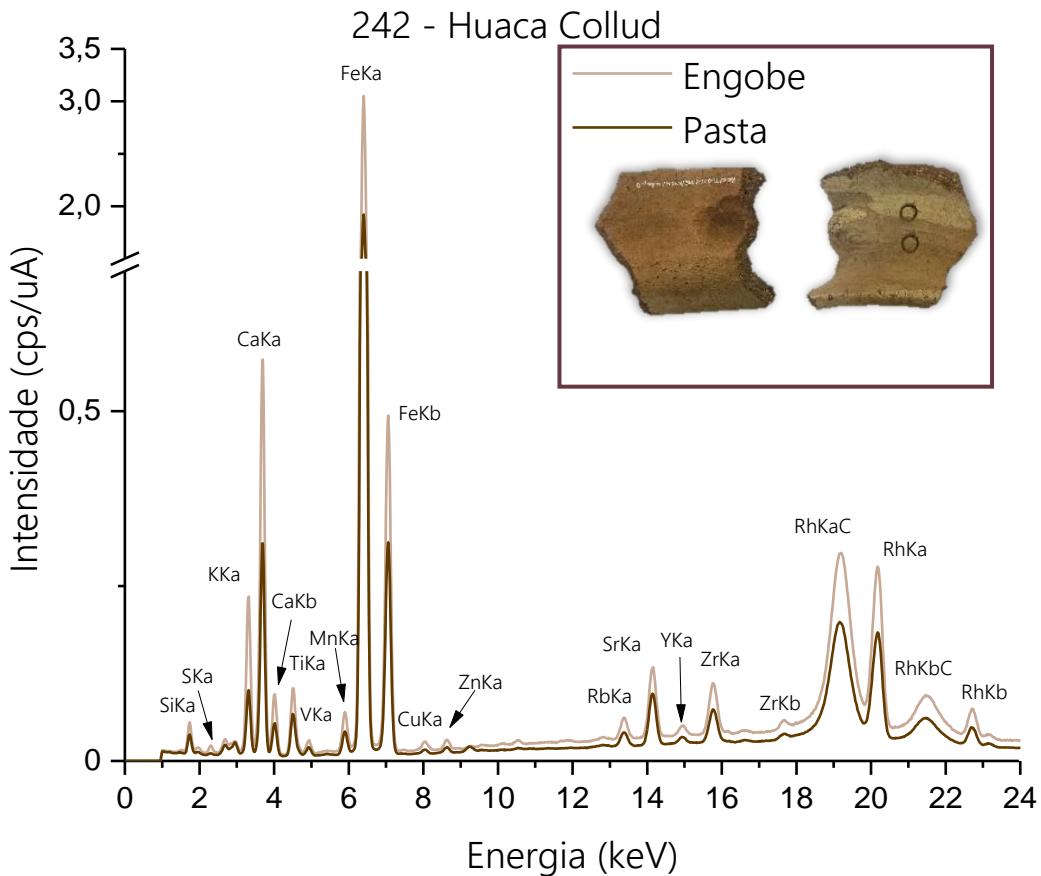


Figura 340 – Espectros referente a amostra 248A.

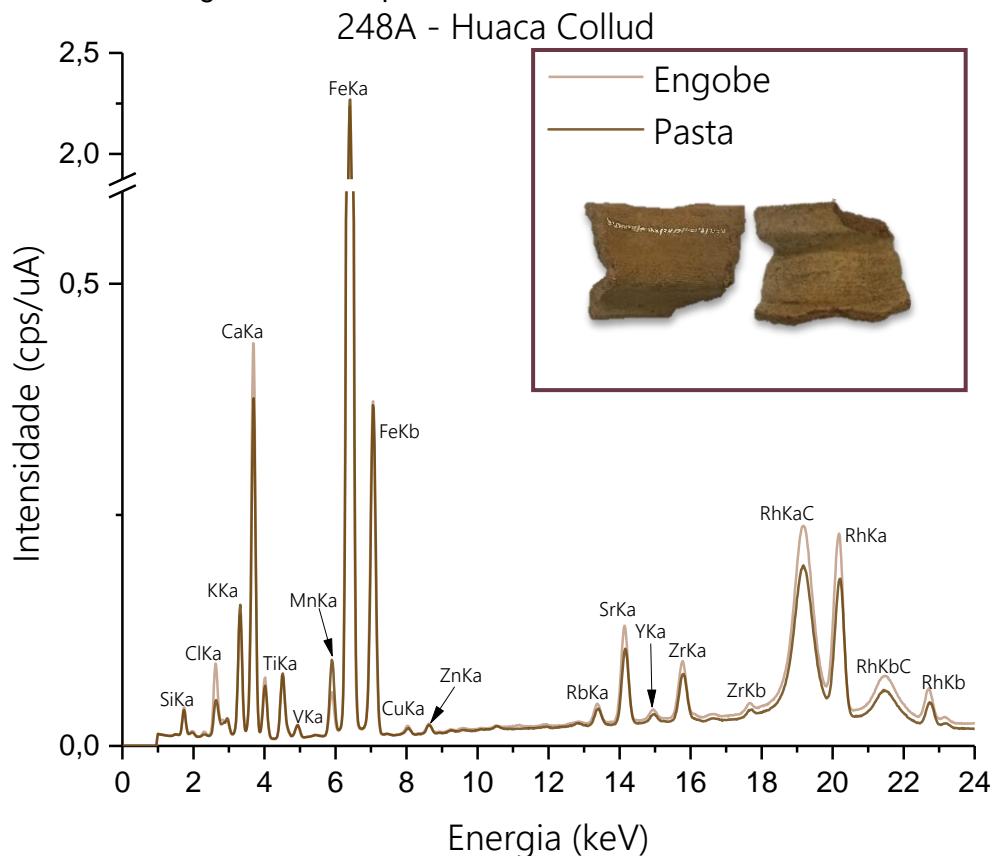


Figura 341 – Espectros referente a amostra 248B.
248B - Huaca Collud

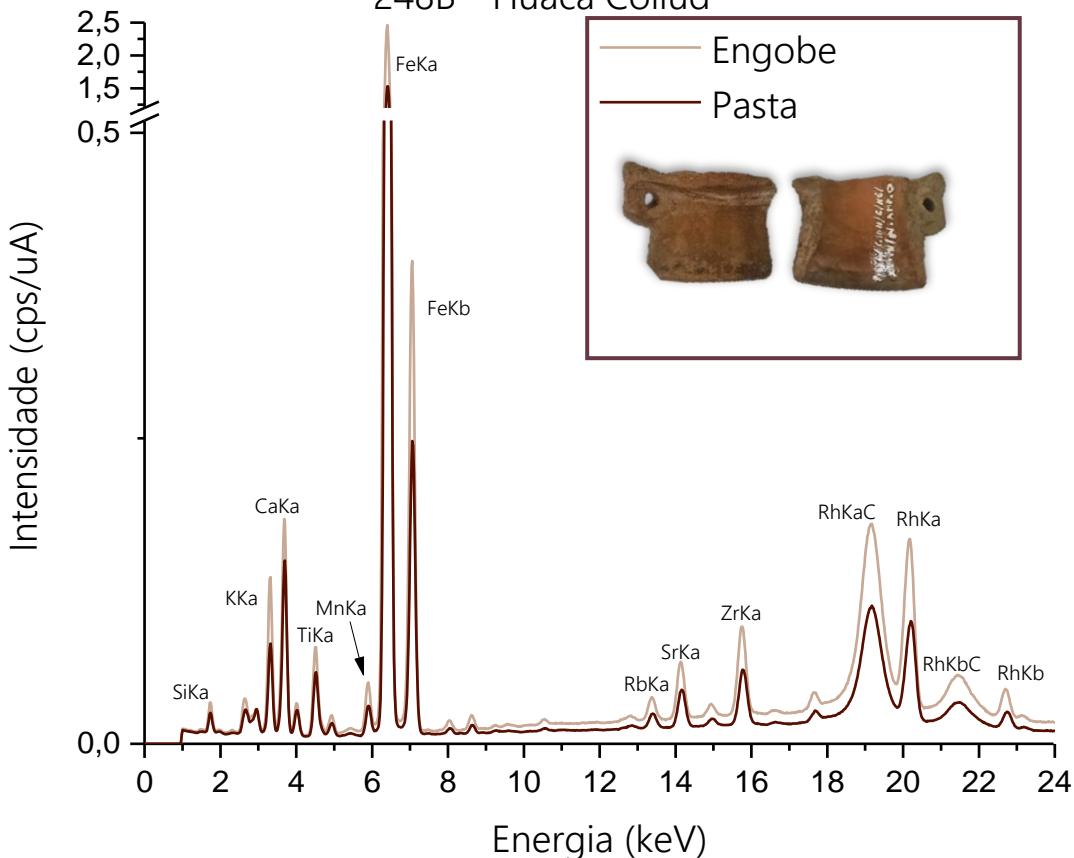


Figura 342 – Espectros referente a amostra 248C.
248C - Huaca Collud

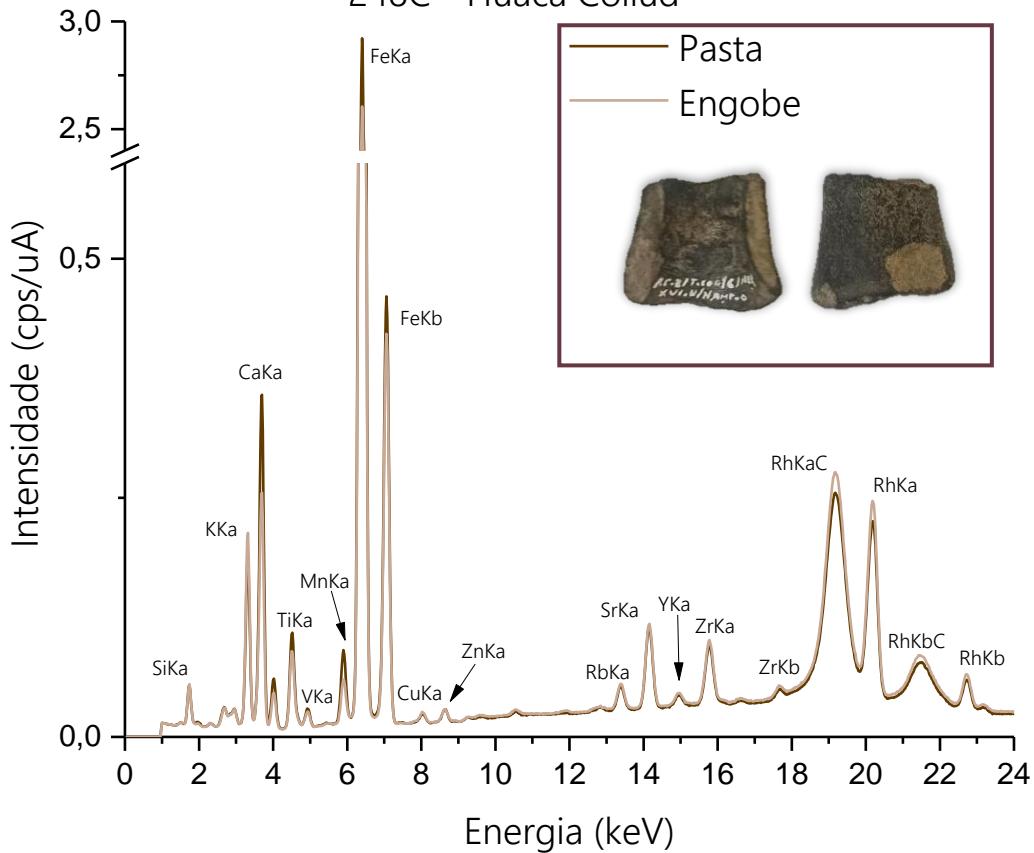


Figura 343 – Espectros referente a amostra 252A.
252A - Huaca Collud

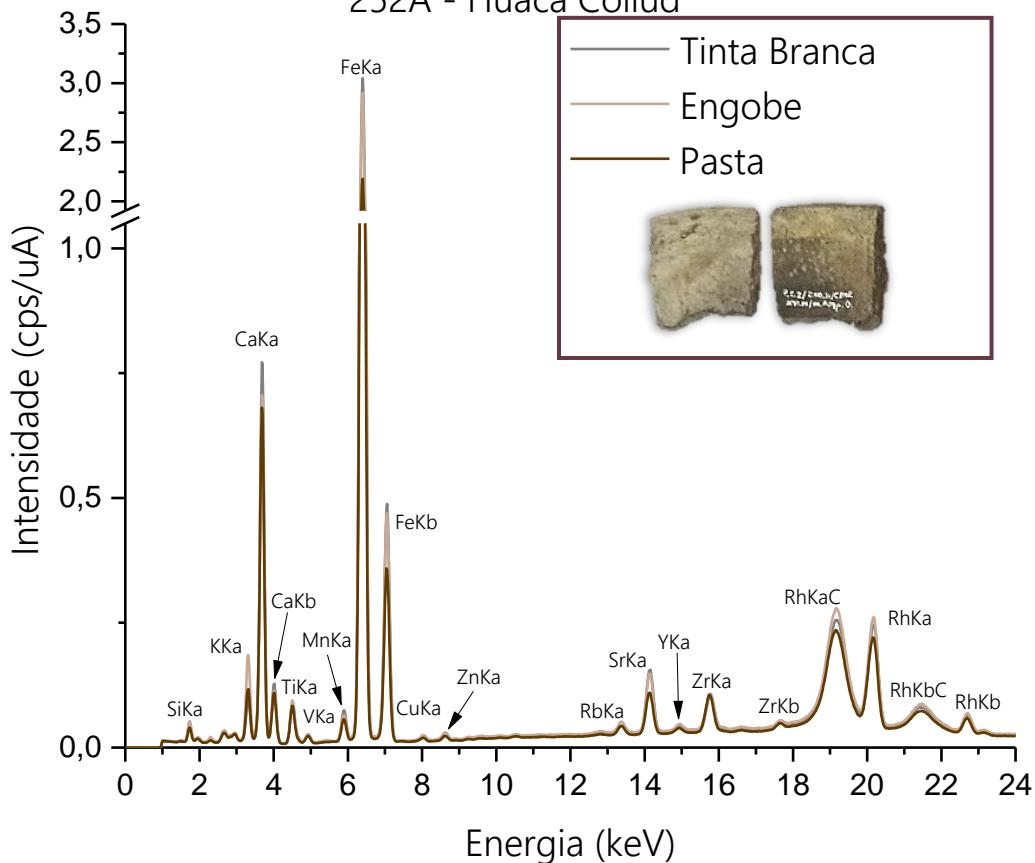


Figura 344 – Espectros referente a amostra 252B.
252B - Huaca Collud

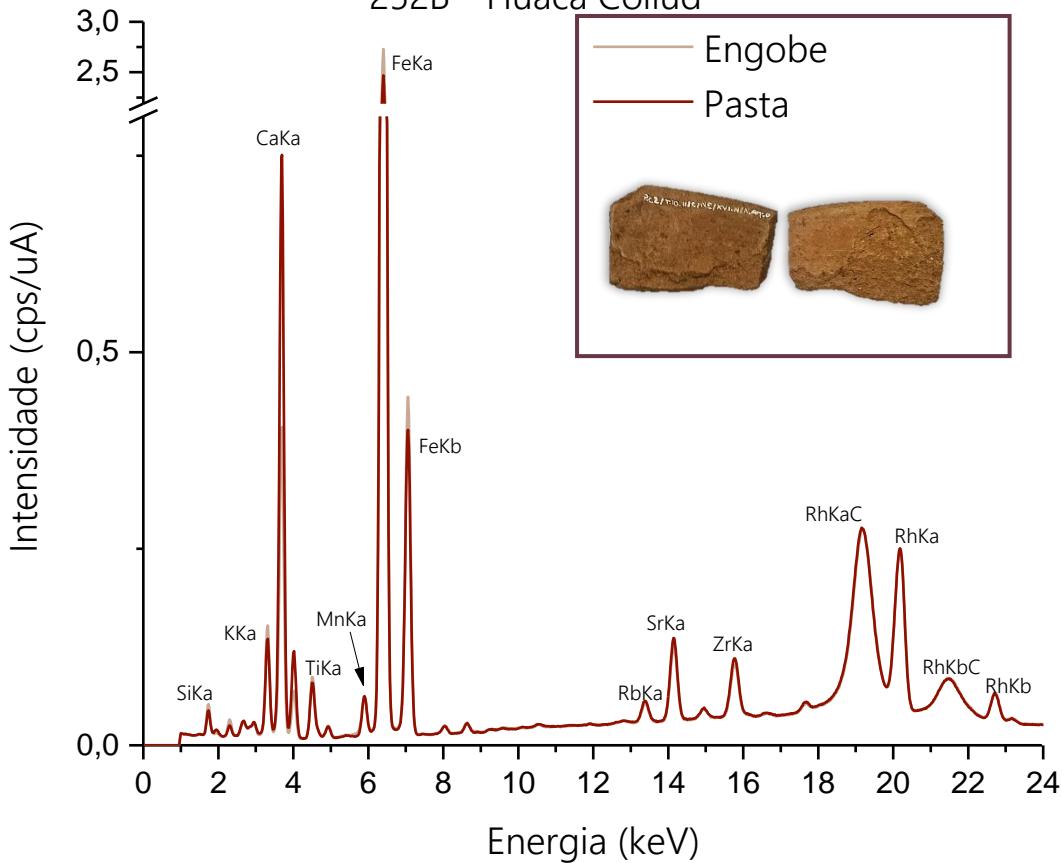


Figura 345 – Espectros referente a amostra 252C.

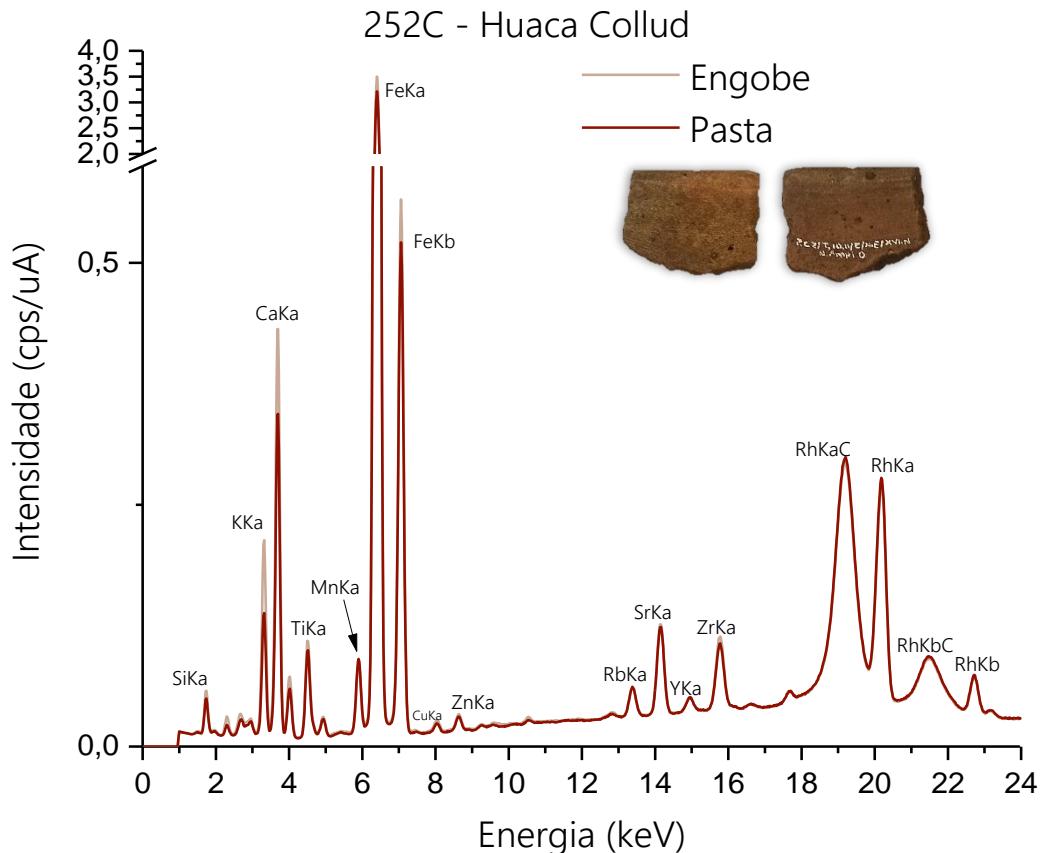


Figura 346 – Espectros referente a amostra 252D.

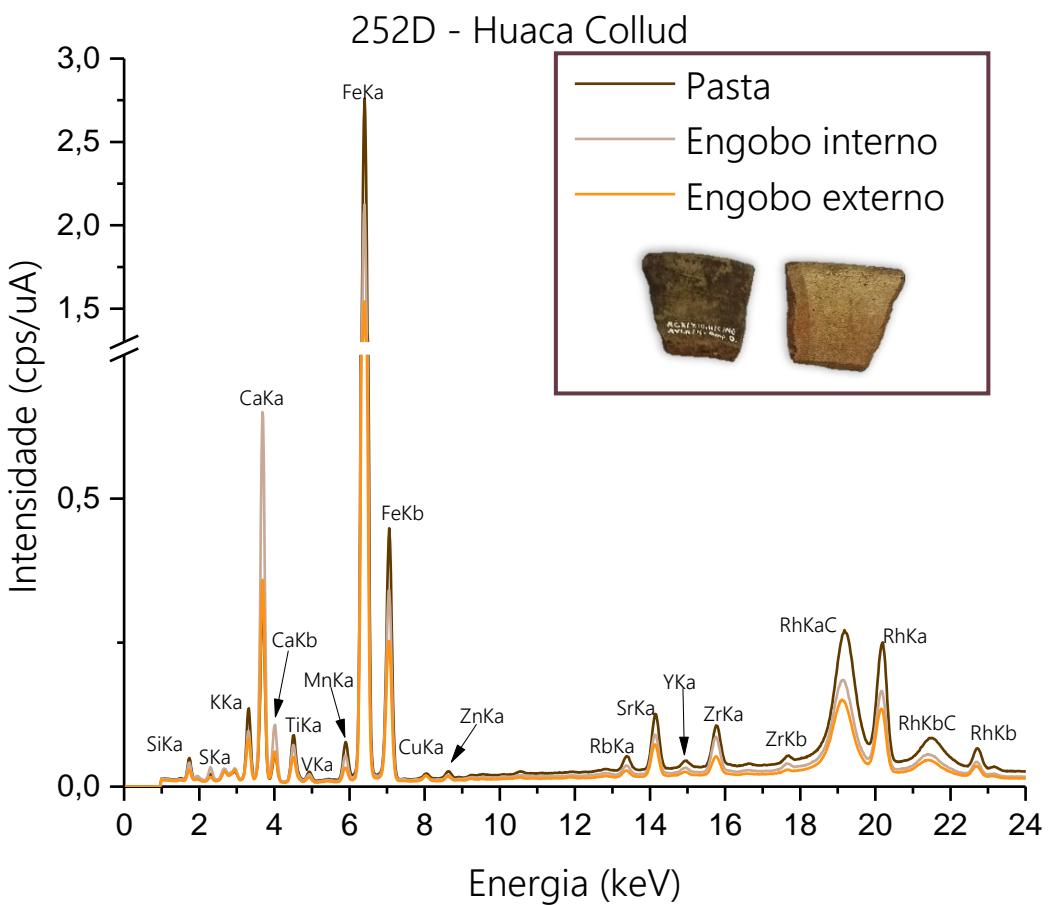


Figura 347 – Espectros referente a amostra 252E.
252E - Huaca Collud

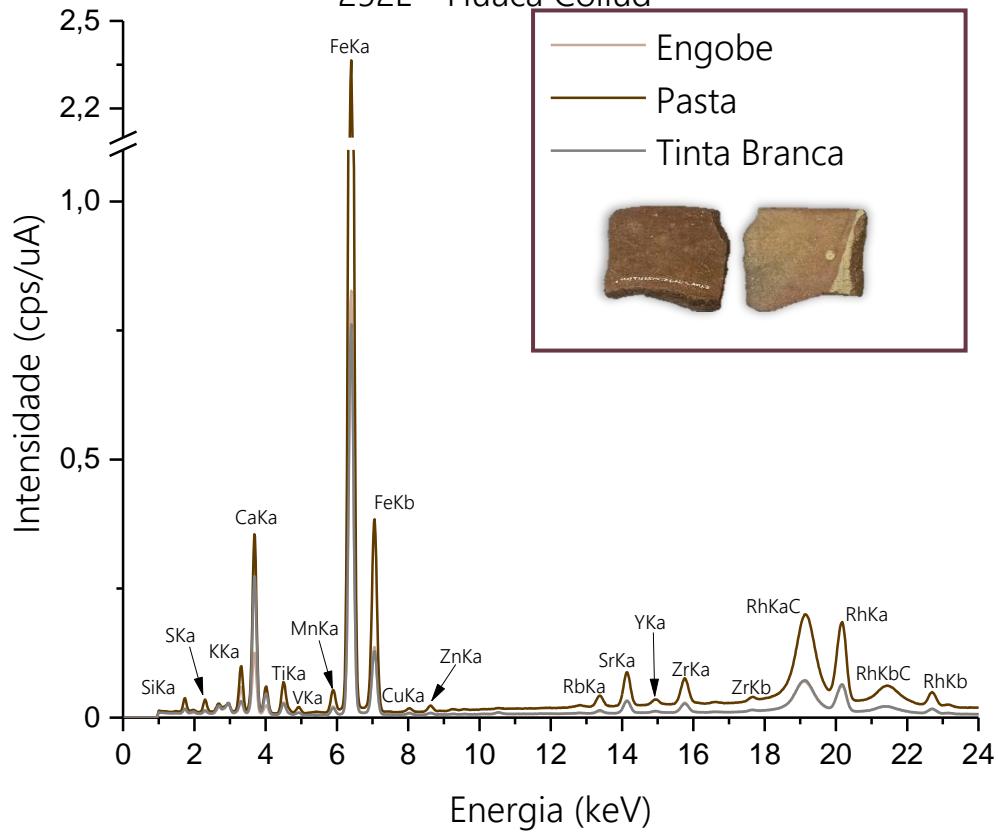


Figura 348 – Espectros referente a amostra 252F.

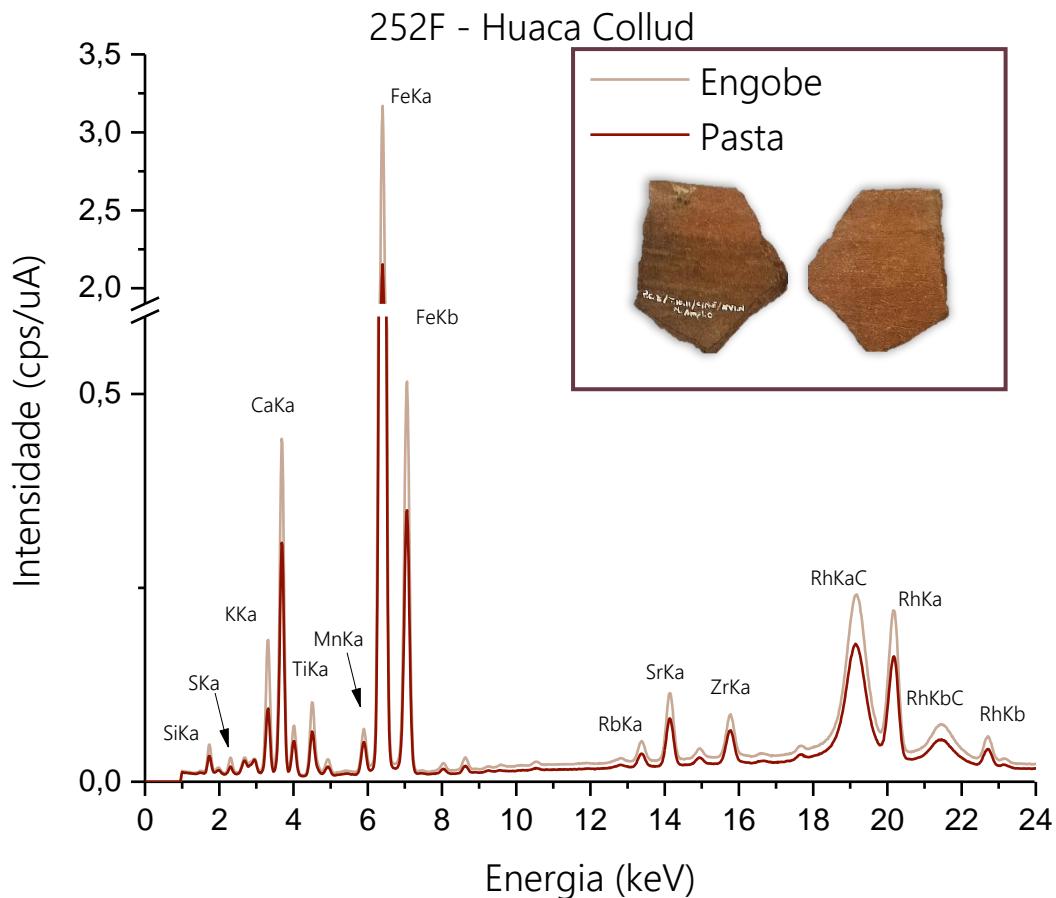


Figura 349 – Espectros referente a amostra 252G.
252G - Huaca Collud

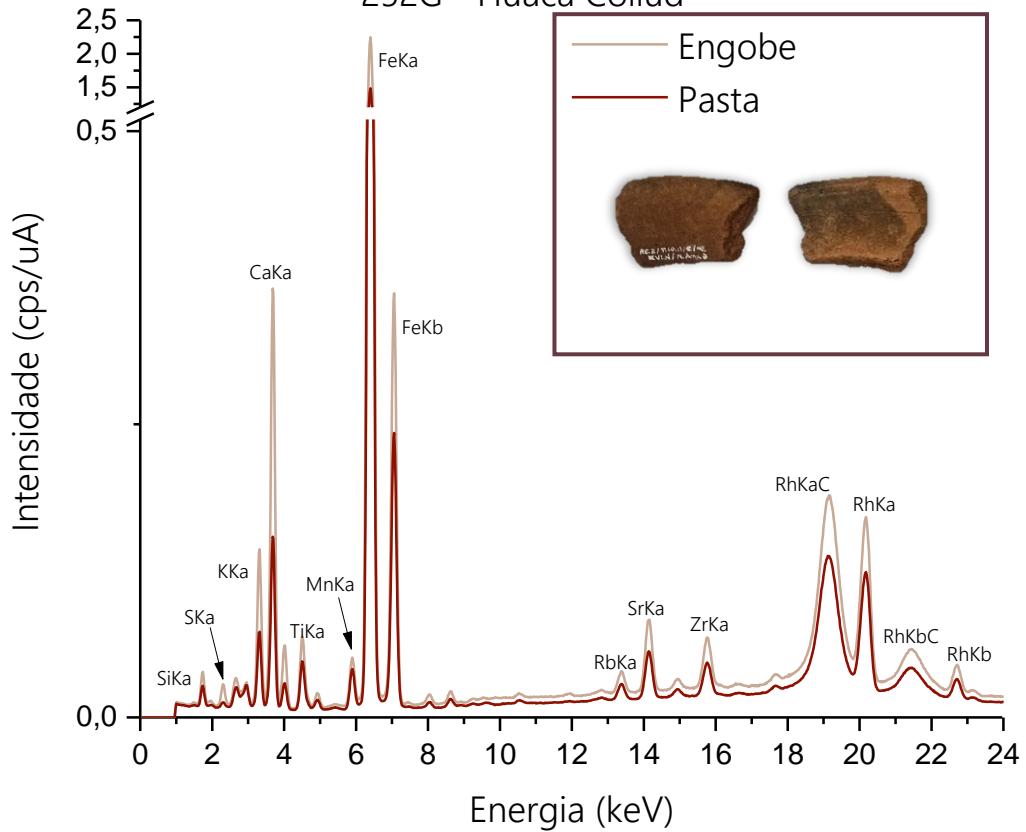


Figura 350 – Espectros referente a amostra 252H.

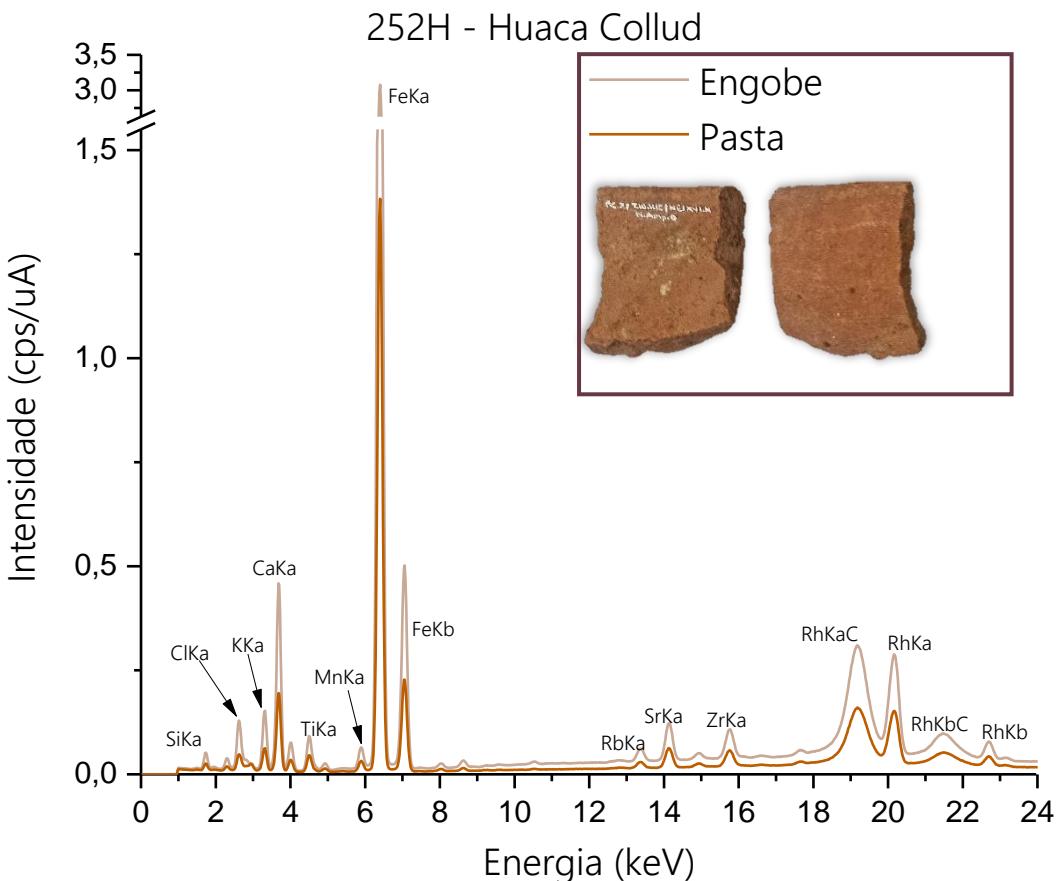


Figura 351 – Espectros referente a amostra 252I.
252I - Huaca Collud

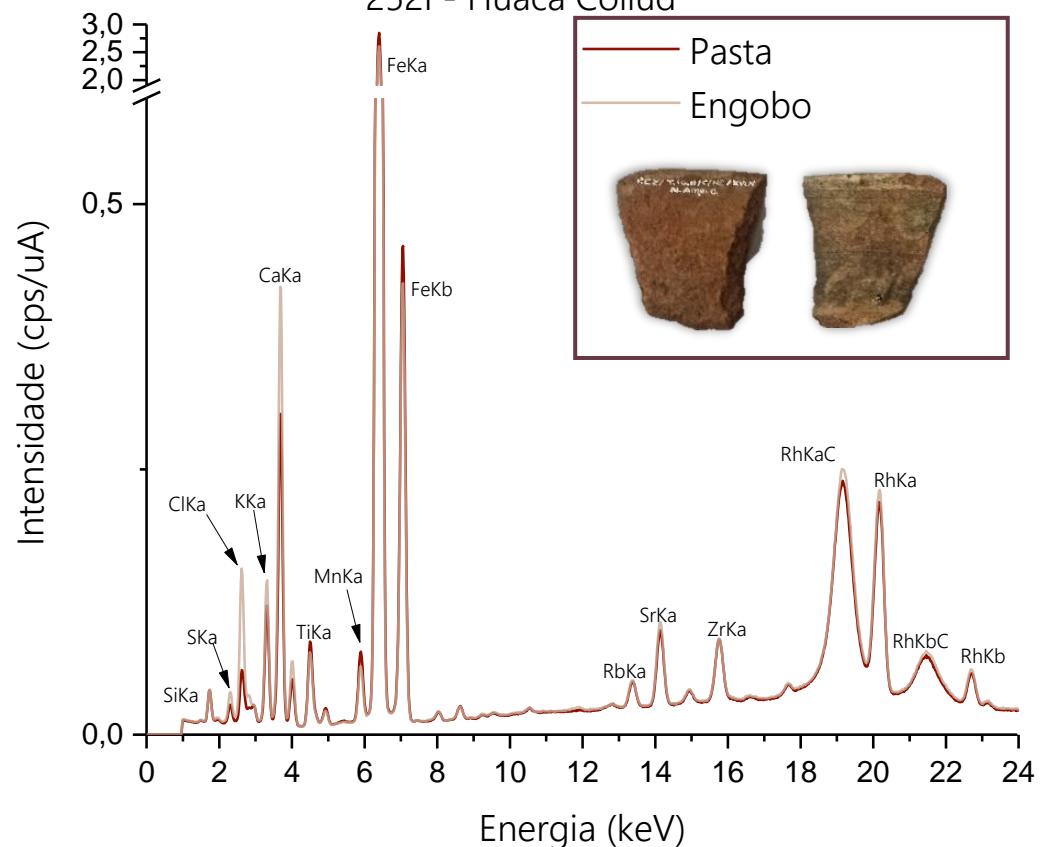


Figura 352 – Espectros referente a amostra 252J.
252J - Huaca Collud

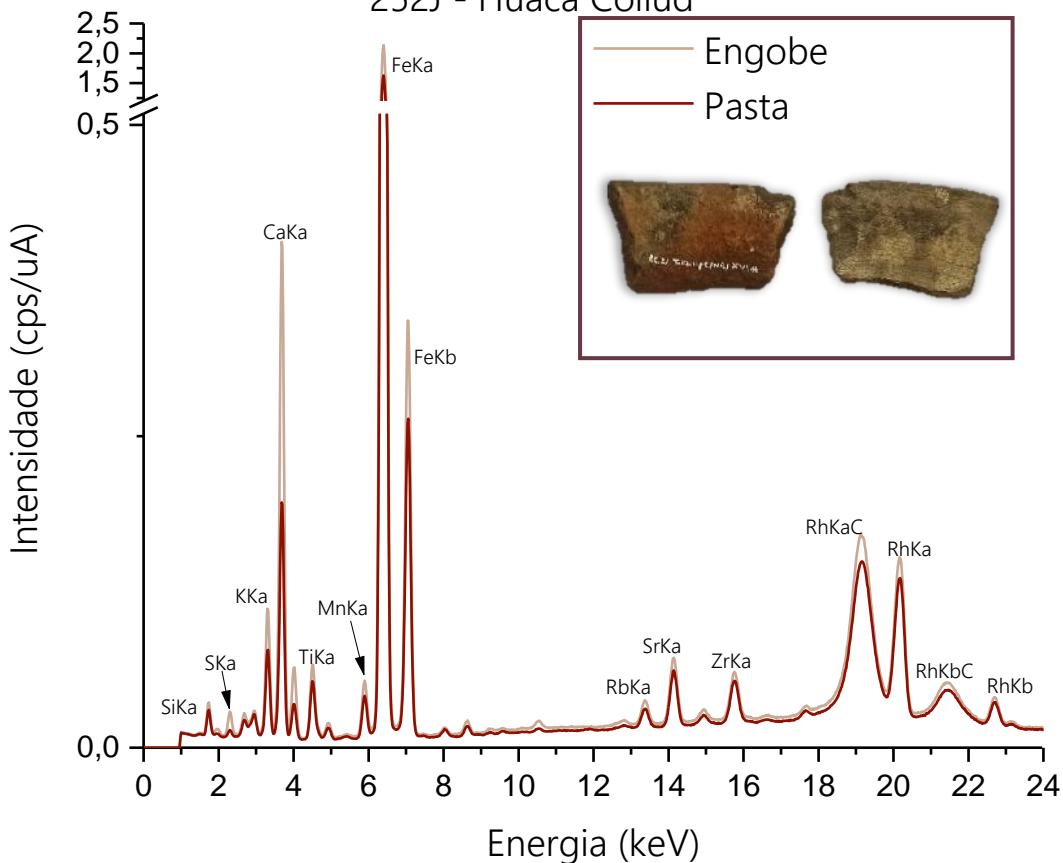


Figura 353 – Espectros referente a amostra 252K.
252K - Huaca Collud

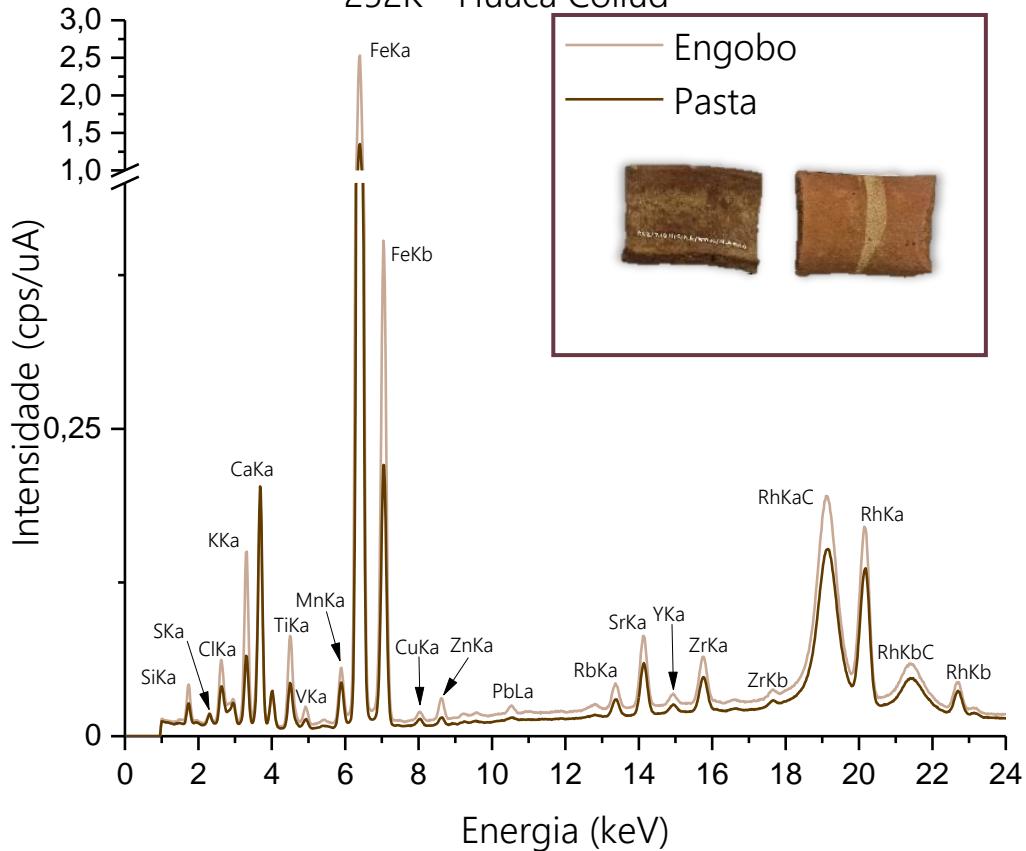


Figura 354 – Espectros referente a amostra 252L.

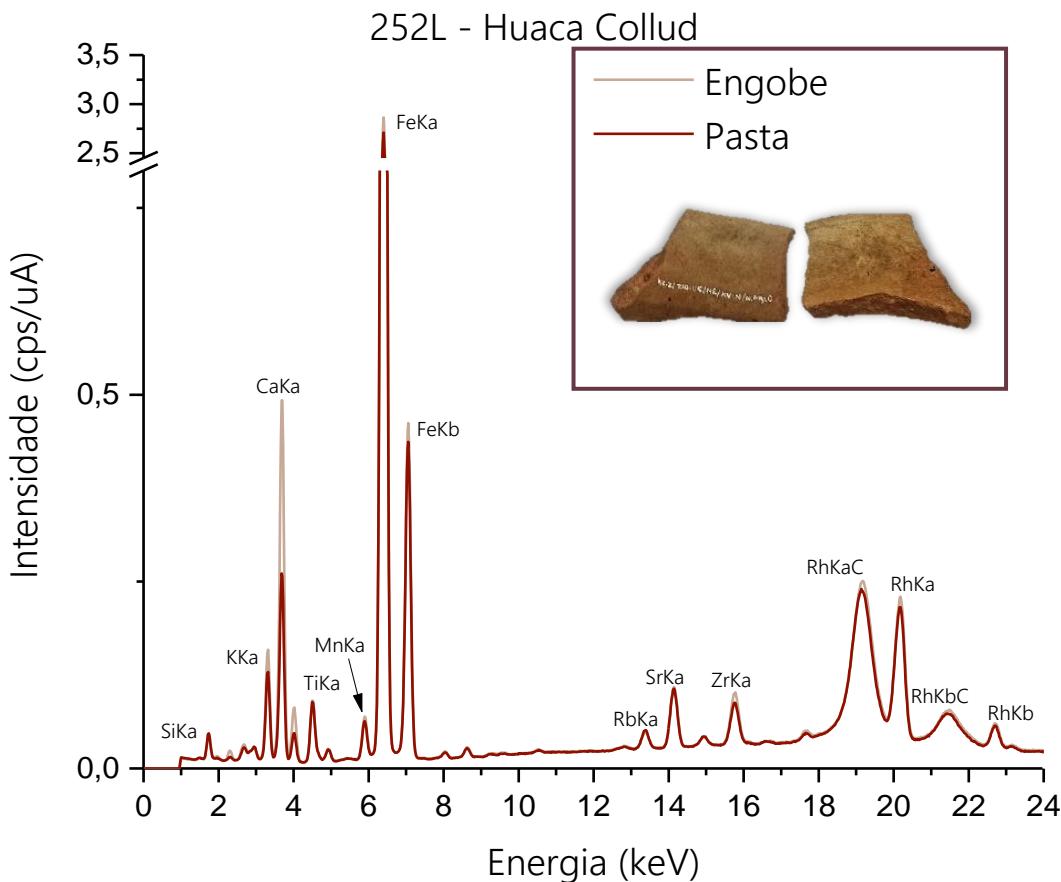


Figura 355 – Espectros referente a amostra 252M.

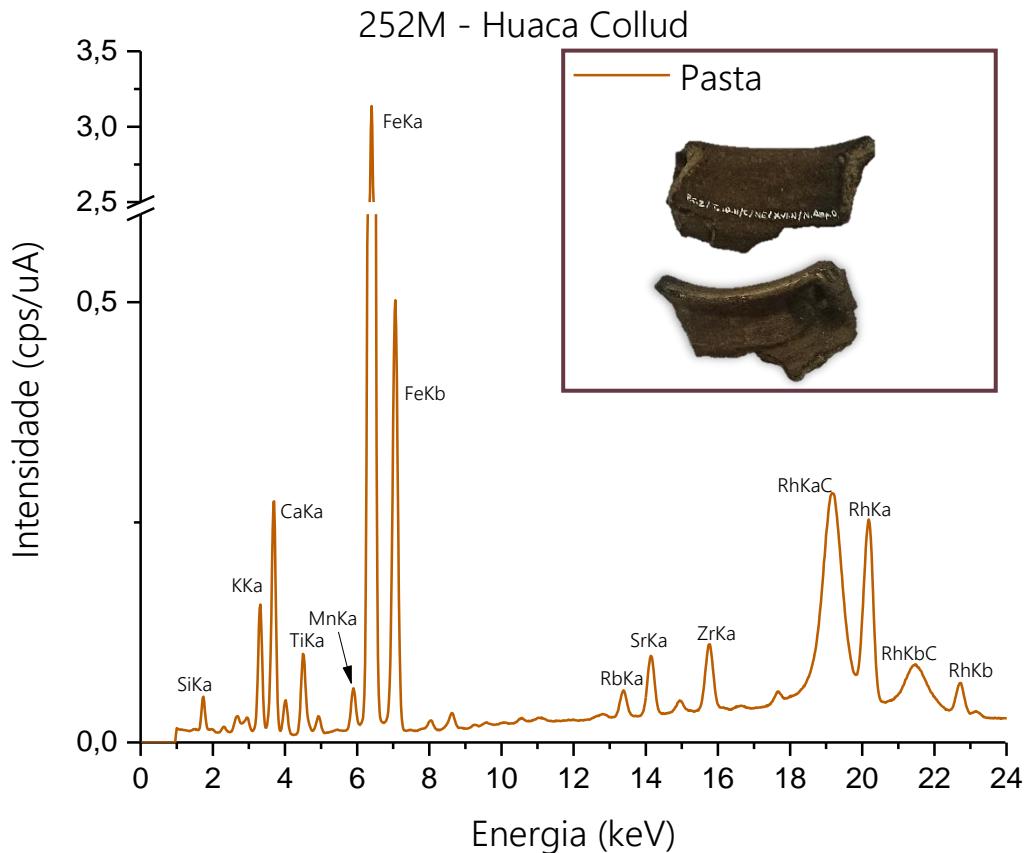


Figura 356 – Espectros referente a amostra 252N

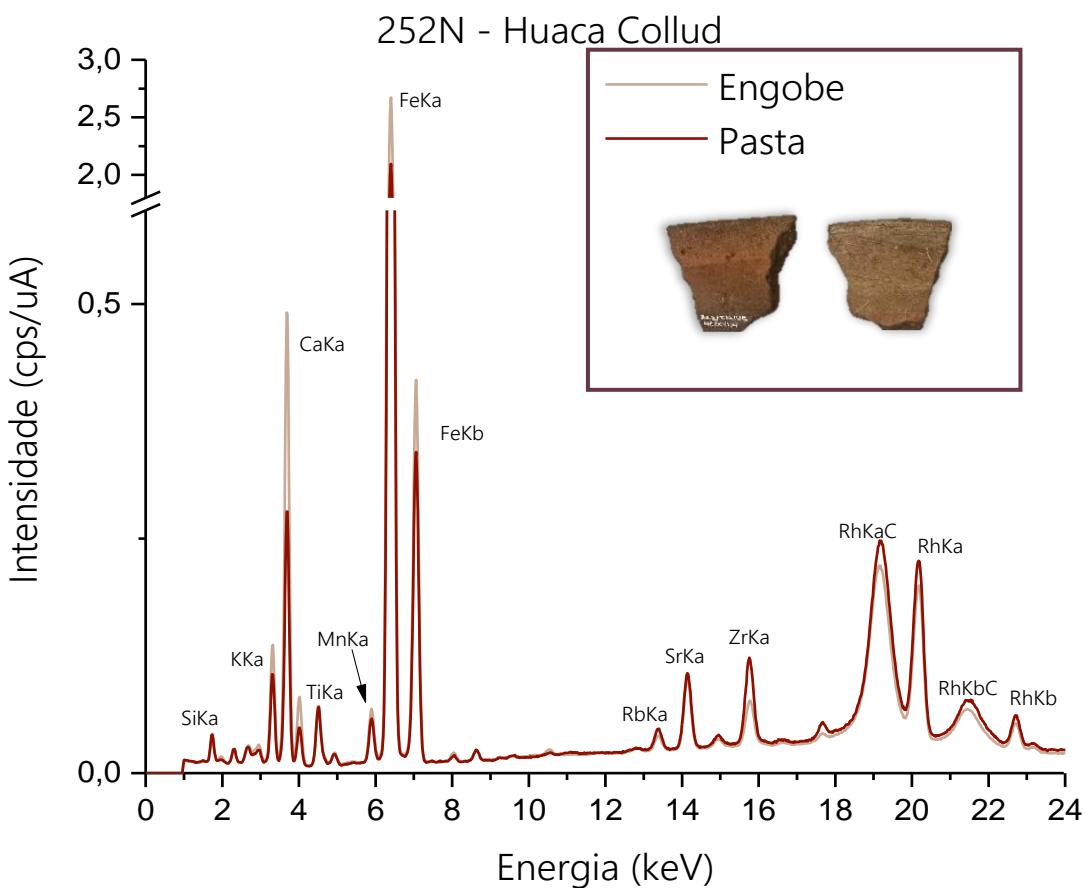


Figura 357 – Espectros referente a amostra 256A.
256A - Huaca Collud

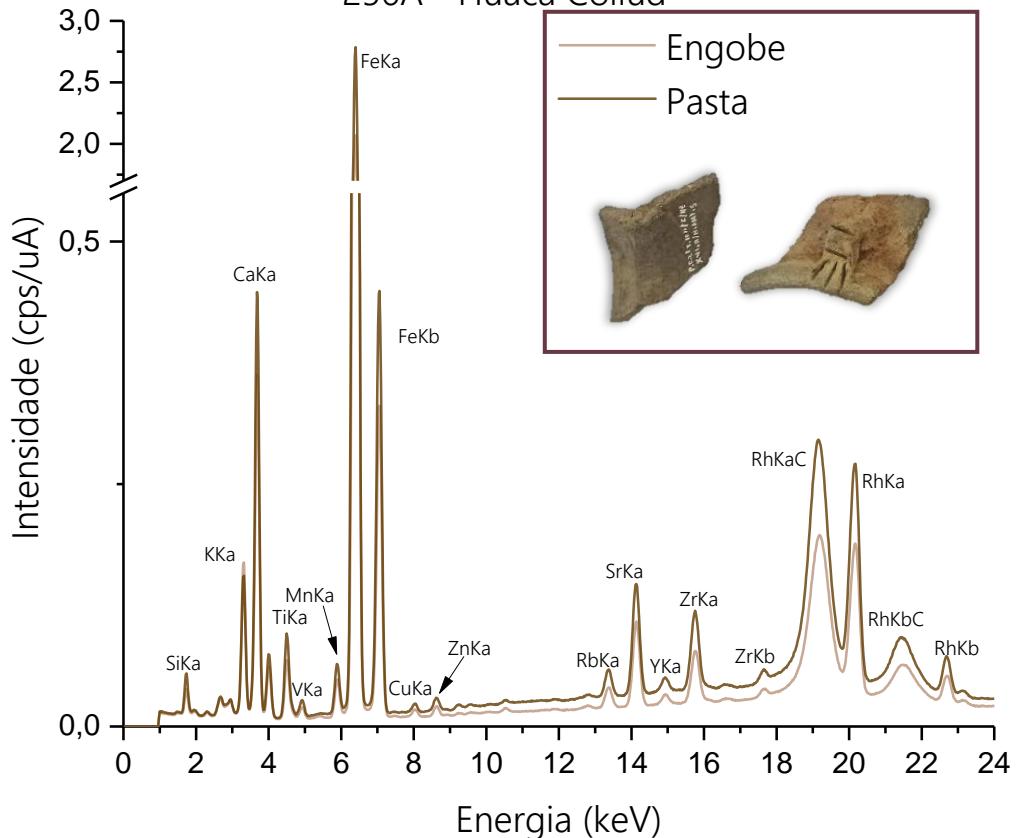


Figura 358 – Espectros referente a amostra 256B.
256B - Huaca Collud

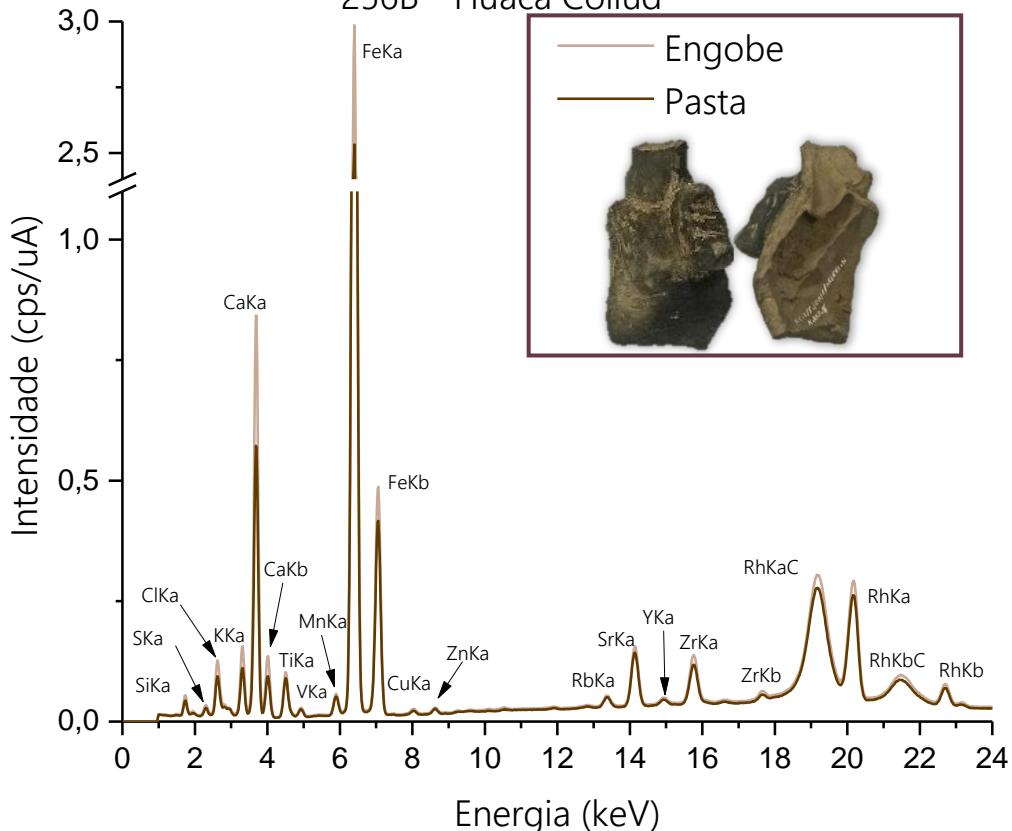


Figura 359 – Espectros referente a amostra 262A.

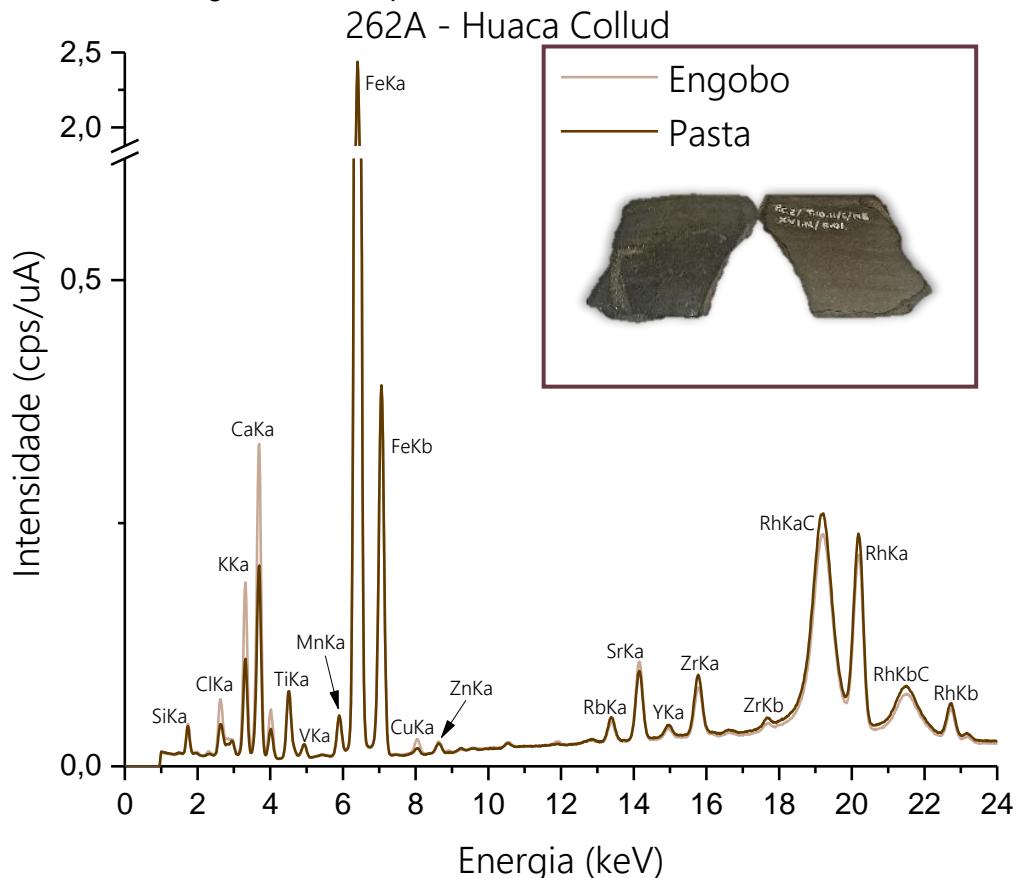


Figura 360 – Espectros referente a amostra 262B.

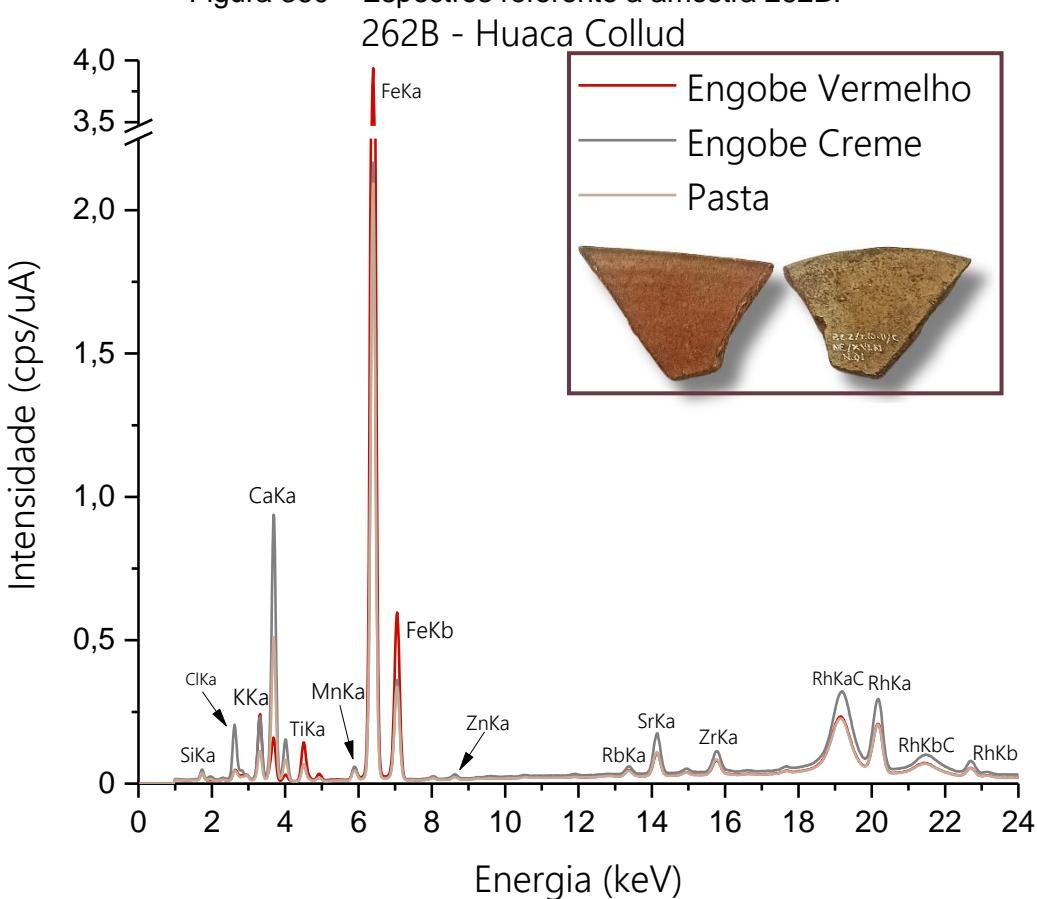


Figura 361 – Espectros referente a amostra 262C.
262C - Huaca Collud

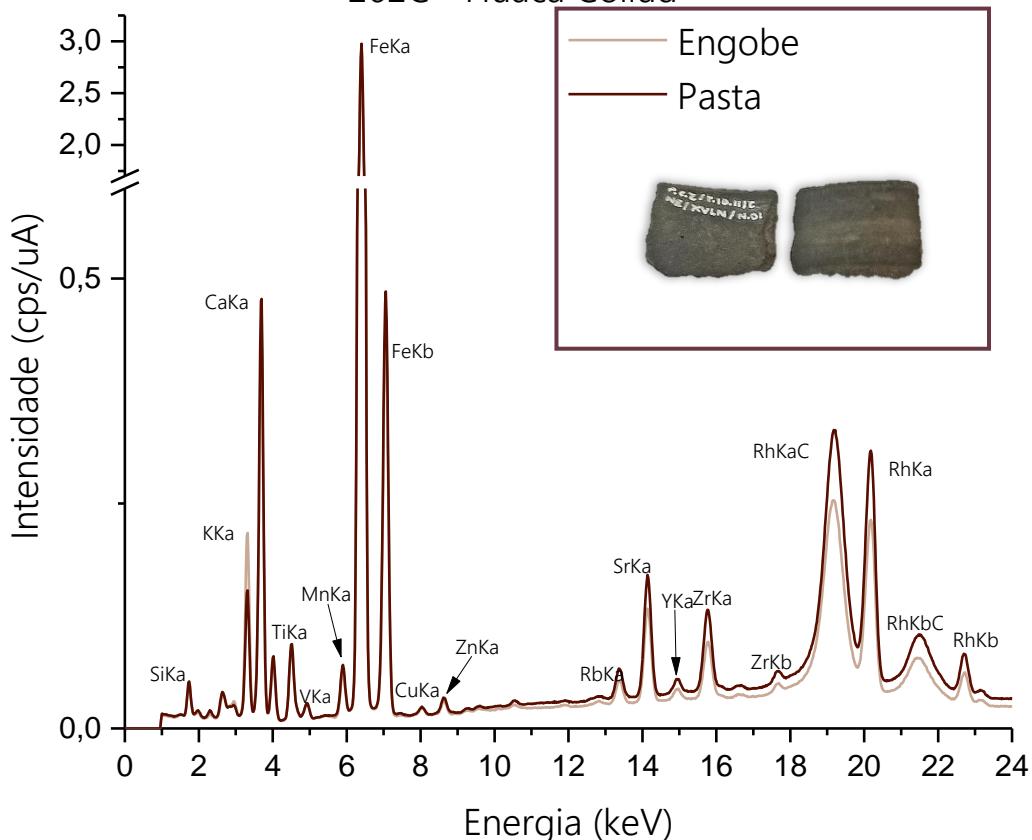


Figura 362 – Espectros referente a amostra 263A.
263A - Huaca Collud

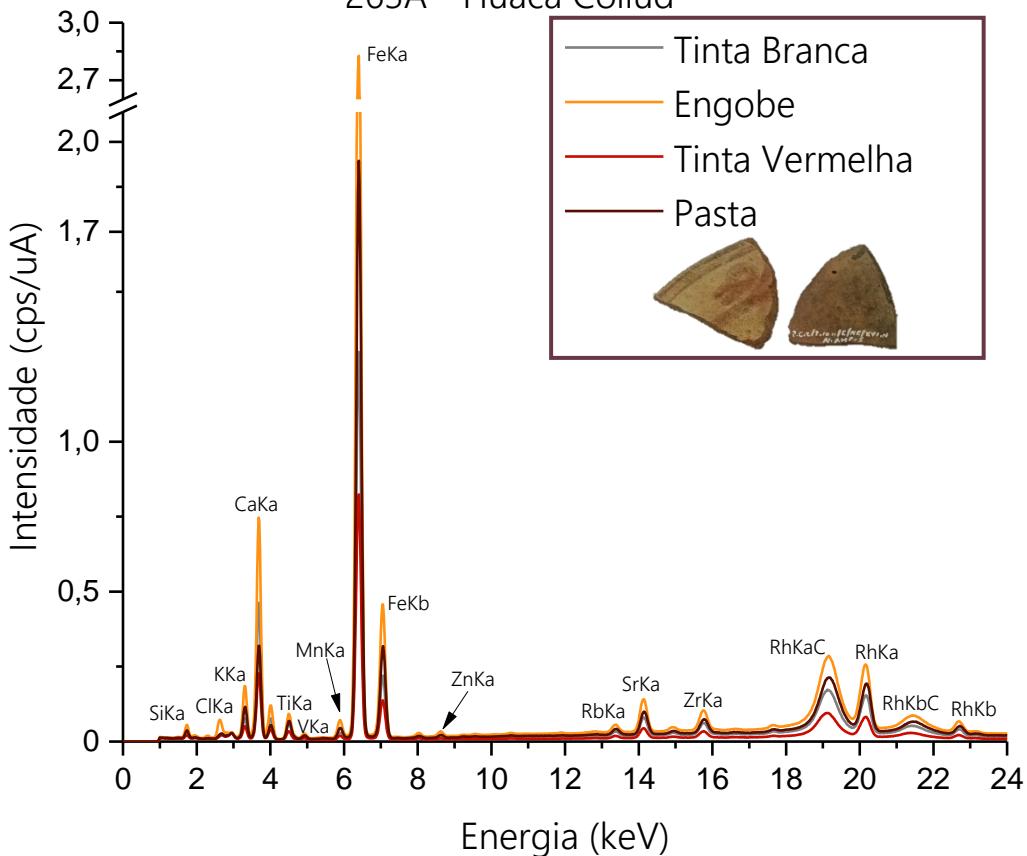


Figura 363 – Espectros referente a amostra 263B.
263B - Huaca Collud

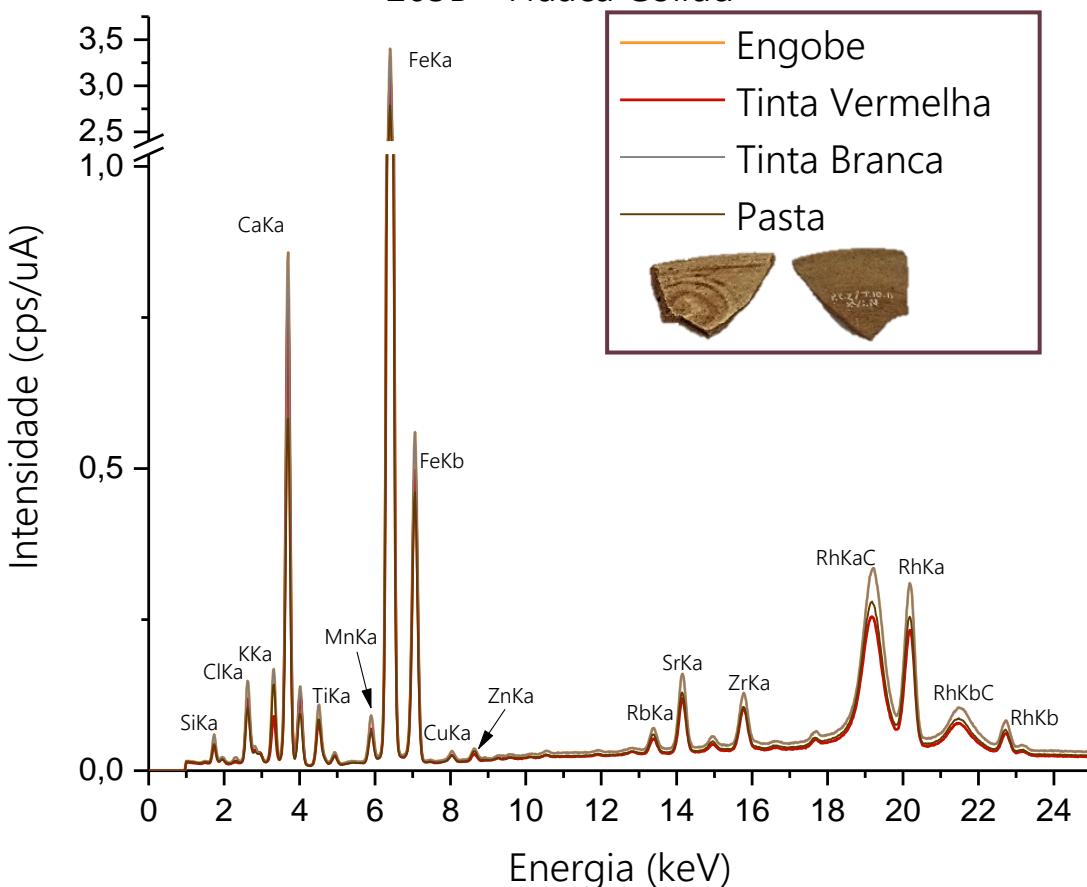


Figura 364 – Espectros referente a amostra 332.

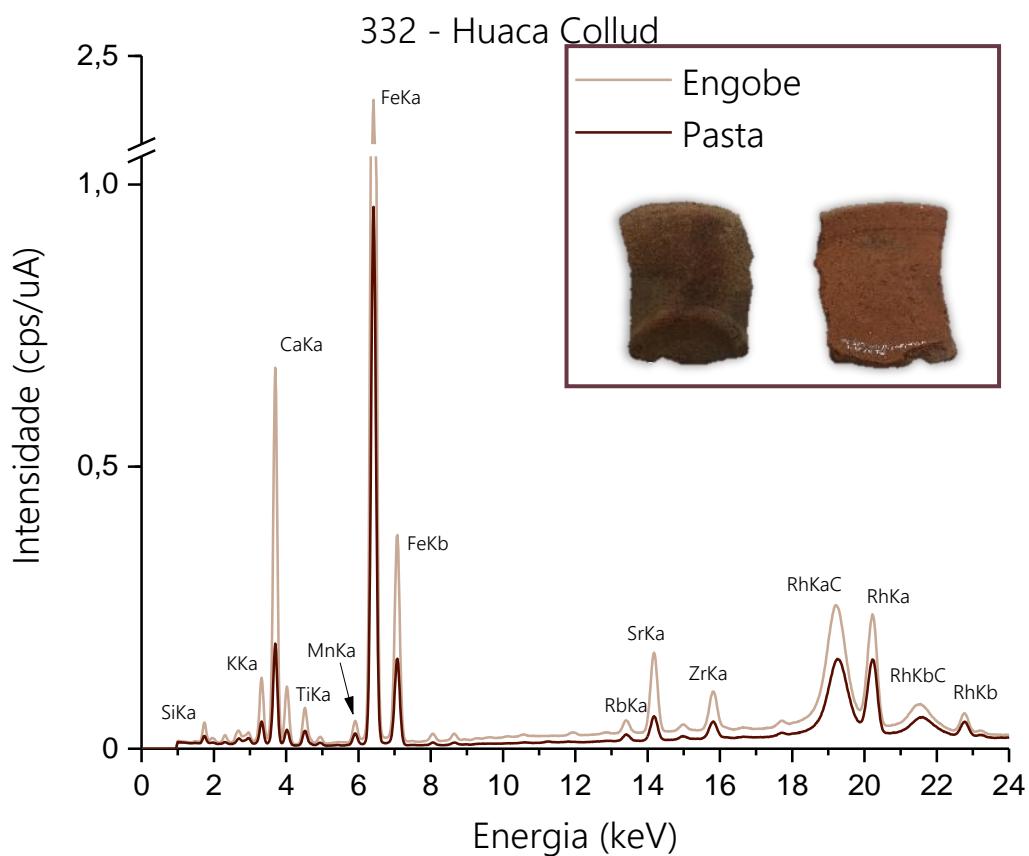


Figura 365 – Espectros referente a amostra 14.
14 - Huaca Zarpán

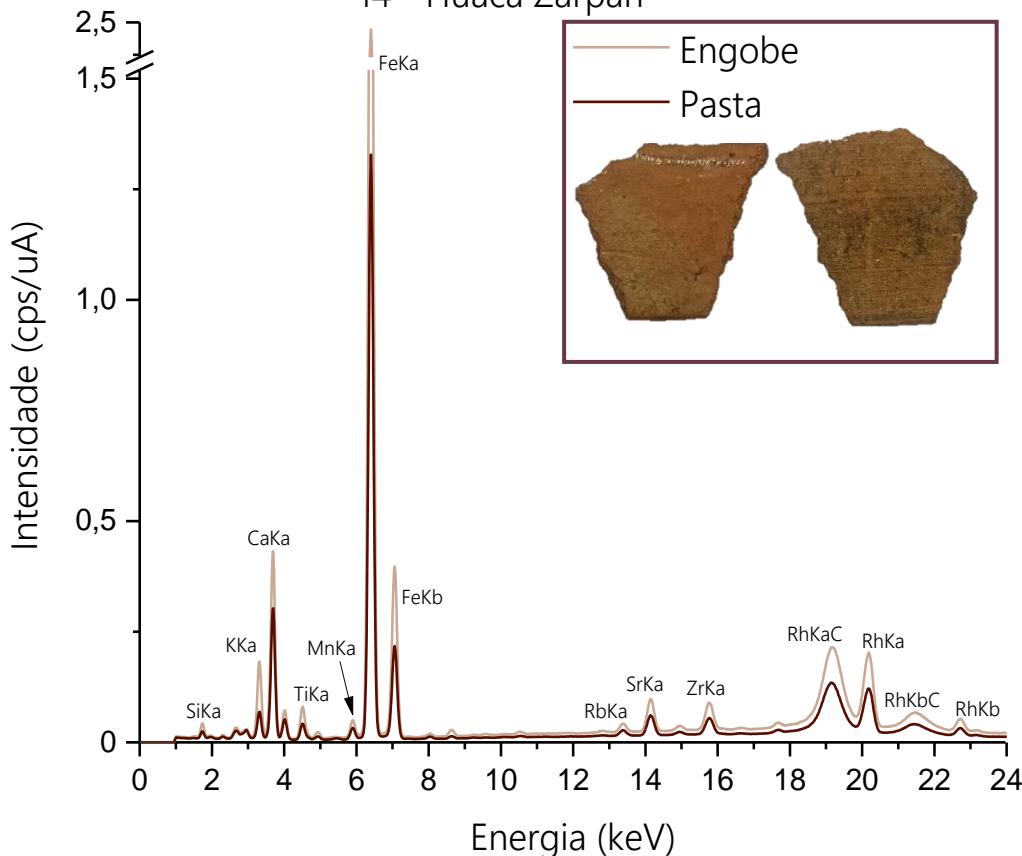


Figura 366 – Espectros referente a amostra 28A.
28A - Huaca Zarpán

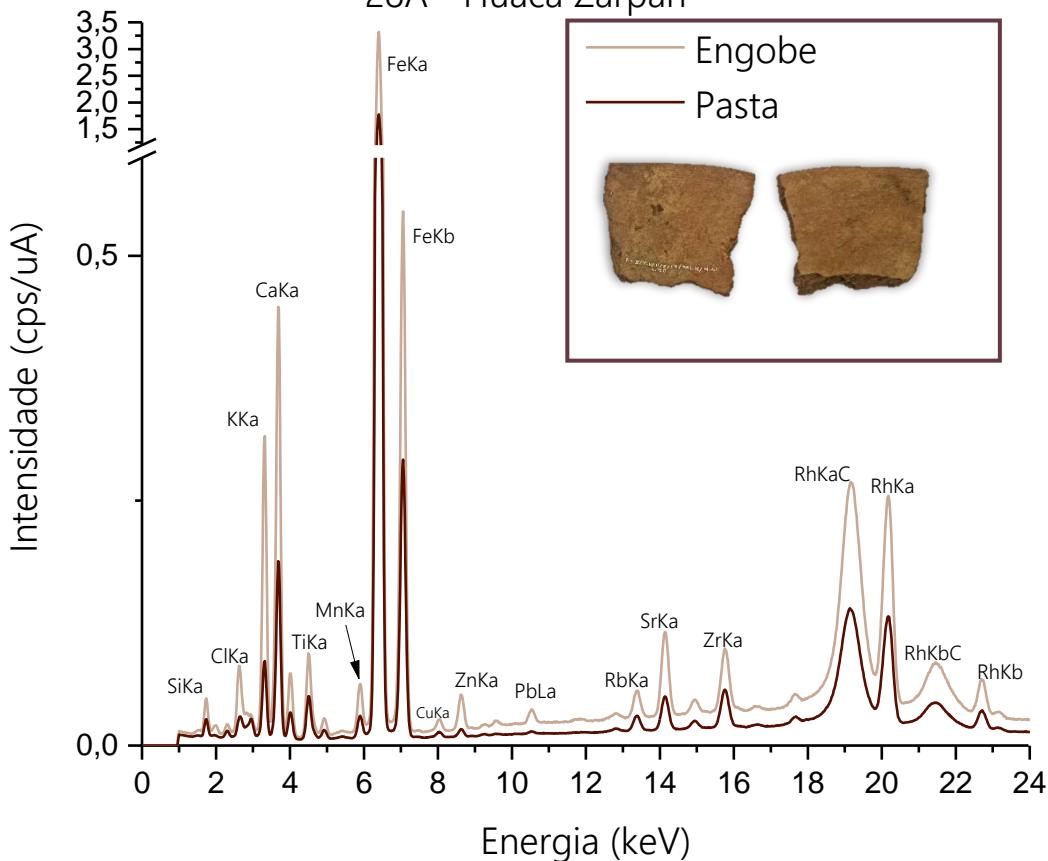


Figura 367 – Espectros referente a amostra 28B.
28B - Huaca Zarpán

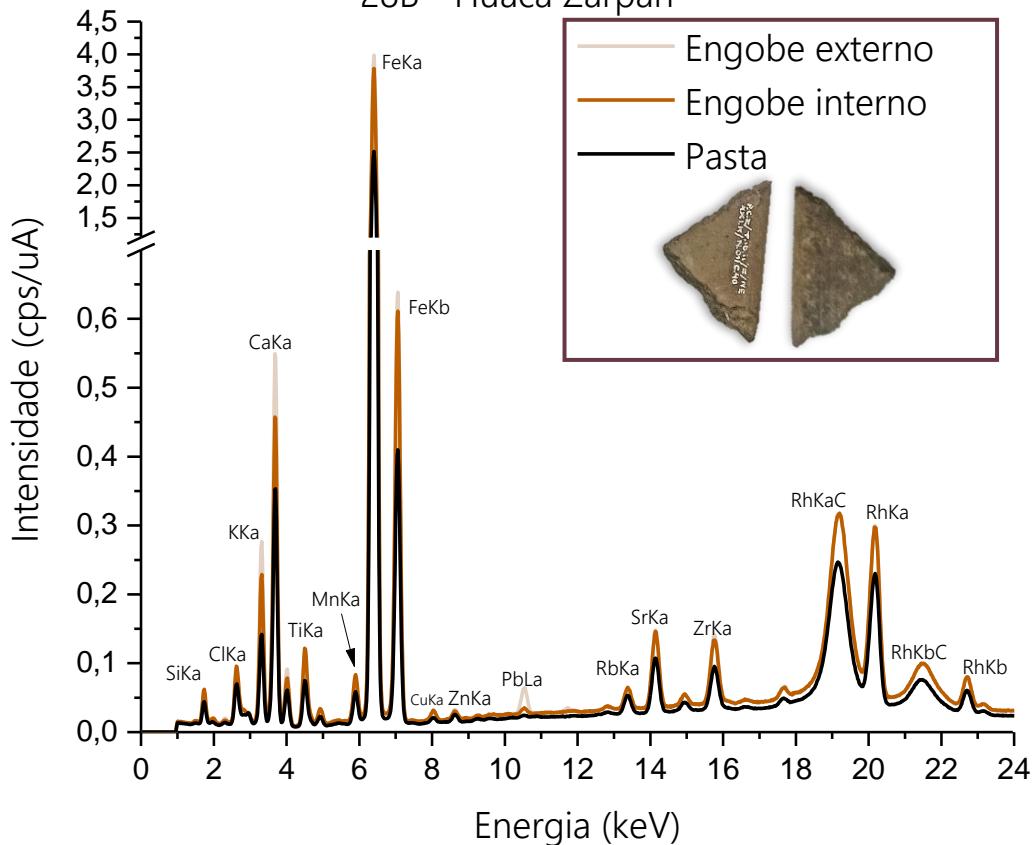


Figura 368 – Espectros referente a amostra 28C.

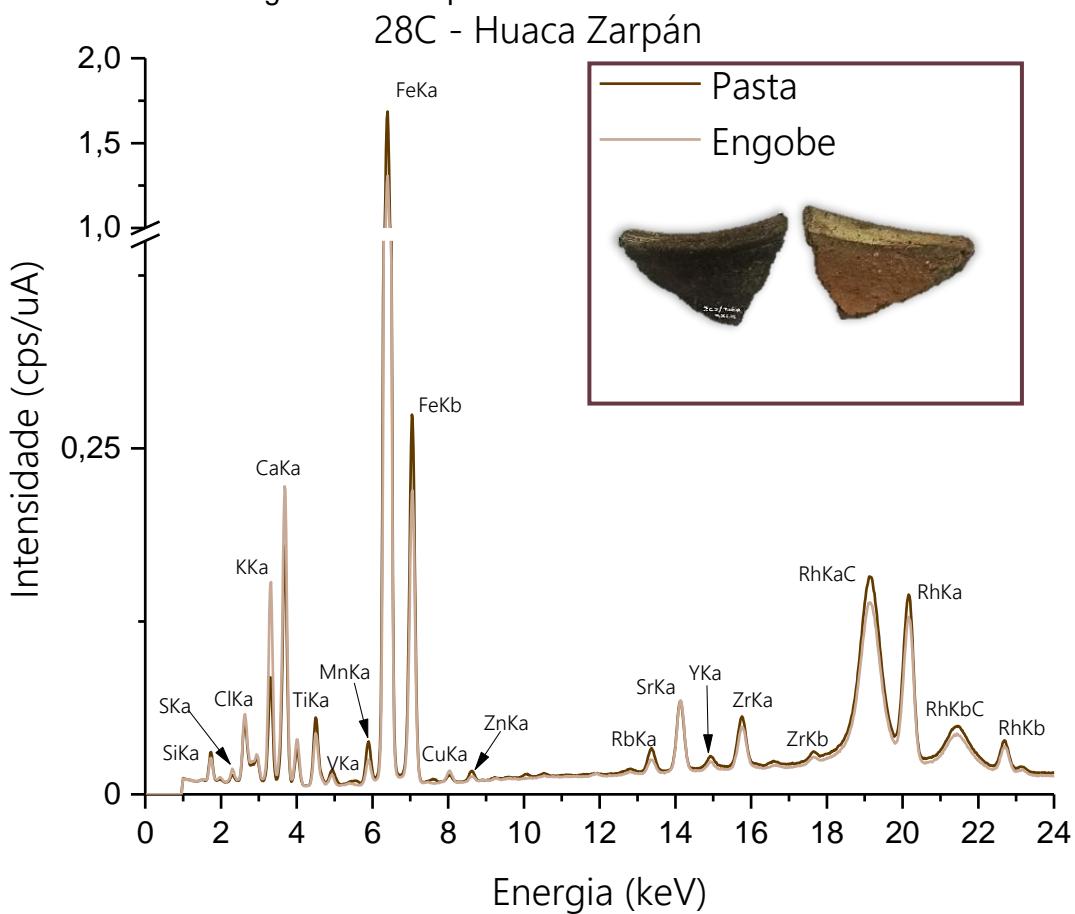


Figura 369 – Espectros referente a amostra 28D.

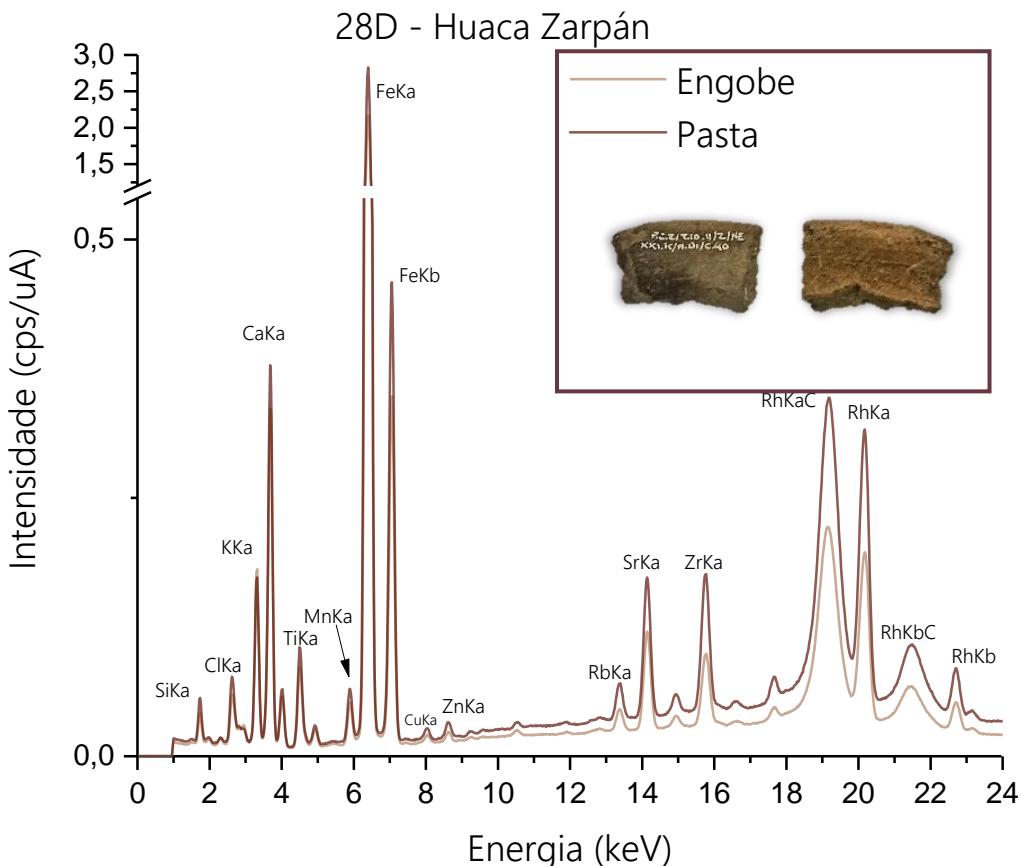


Figura 370 – Espectros referente a amostra 28E.

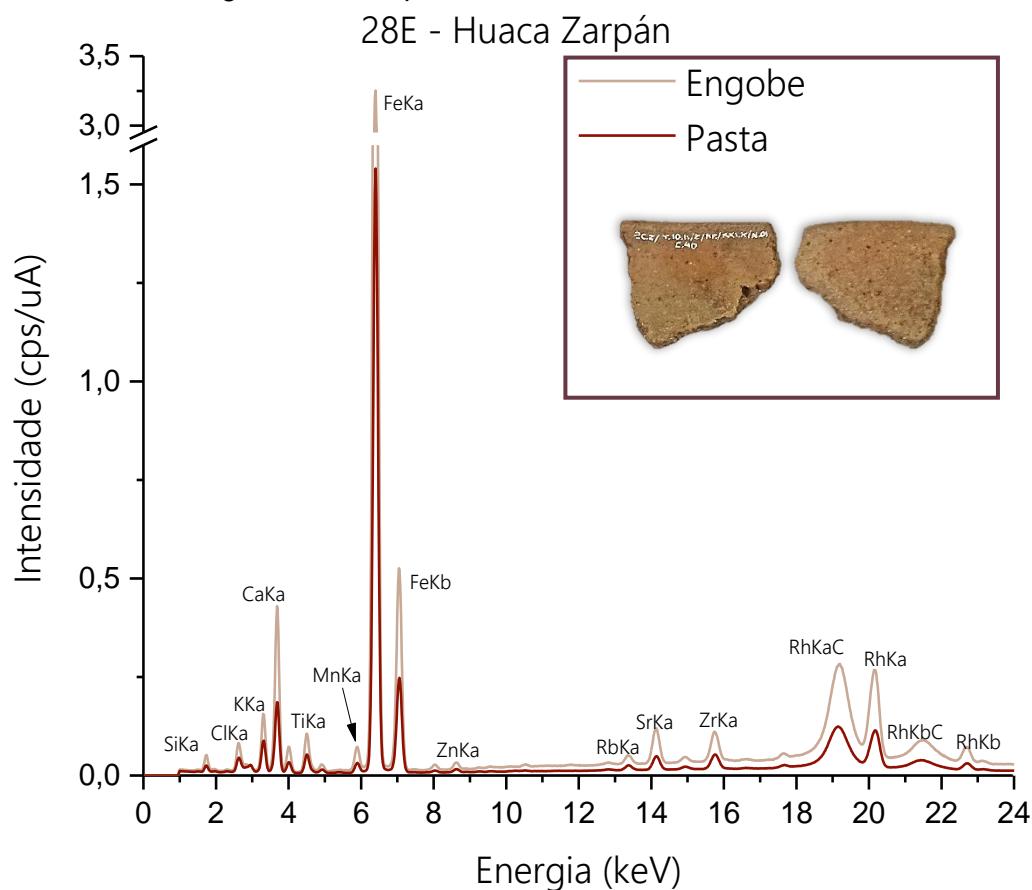


Figura 371 – Espectros referente a amostra 28F.
28F - Huaca Zarpán

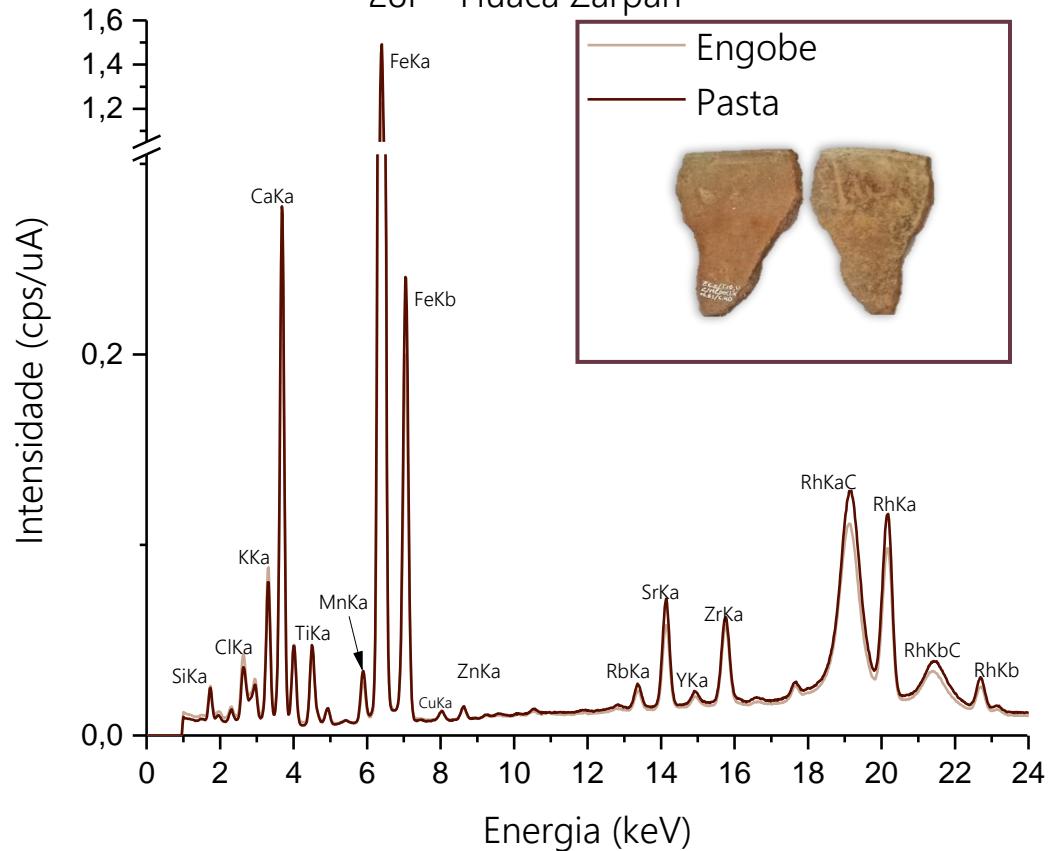


Figura 372 – Espectros referente a amostra 28G.
28G - Huaca Zarpán

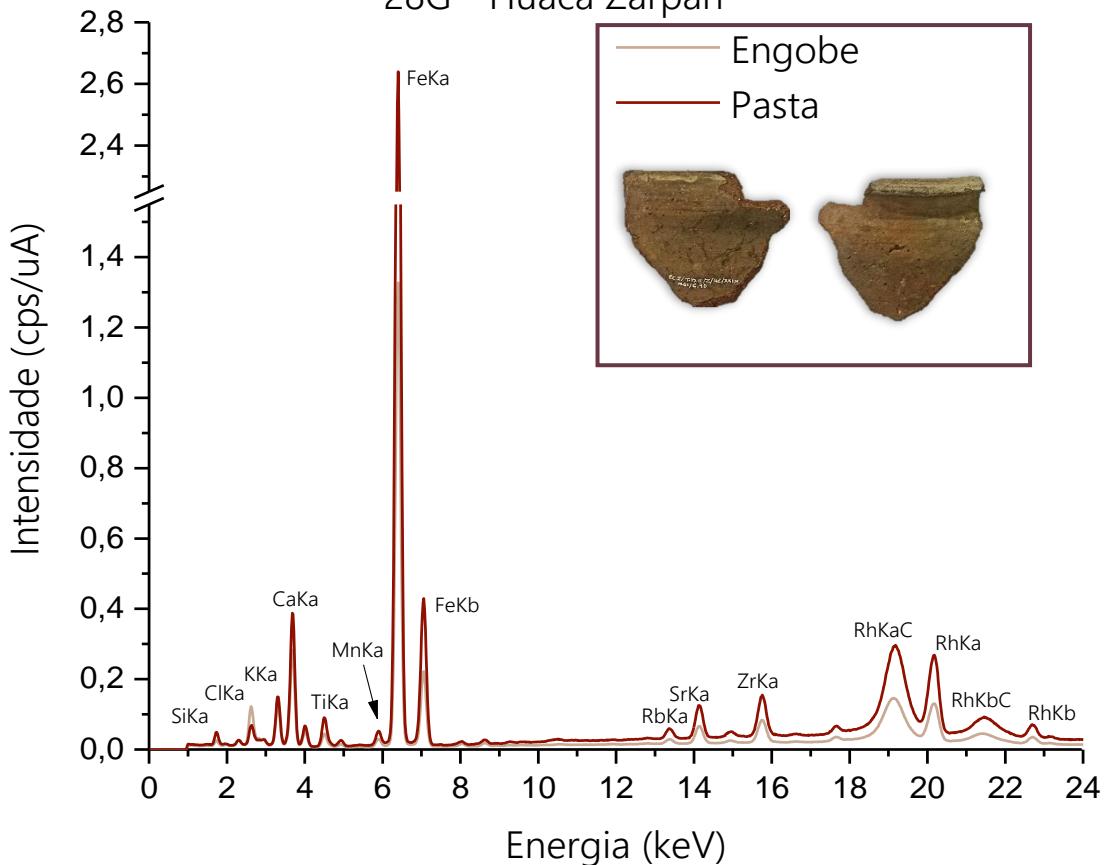


Figura 373 – Espectros referente a amostra 28H.

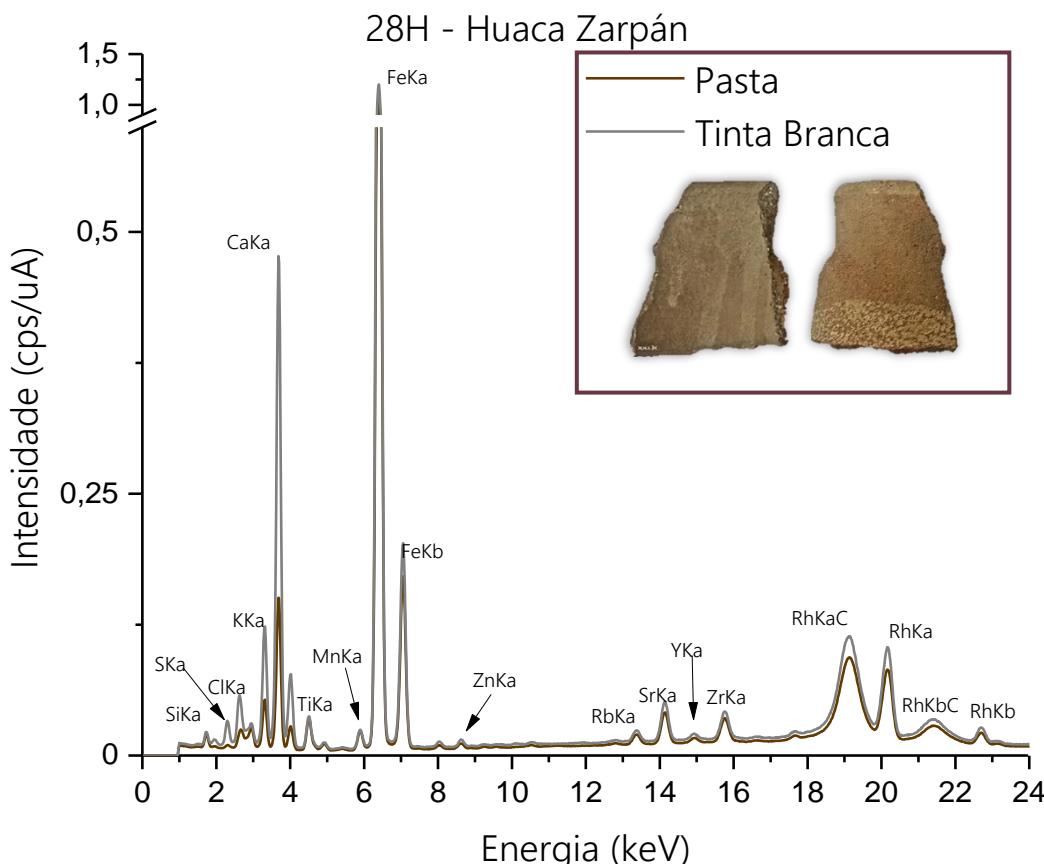


Figura 374 – Espectros referente a amostra 34A.

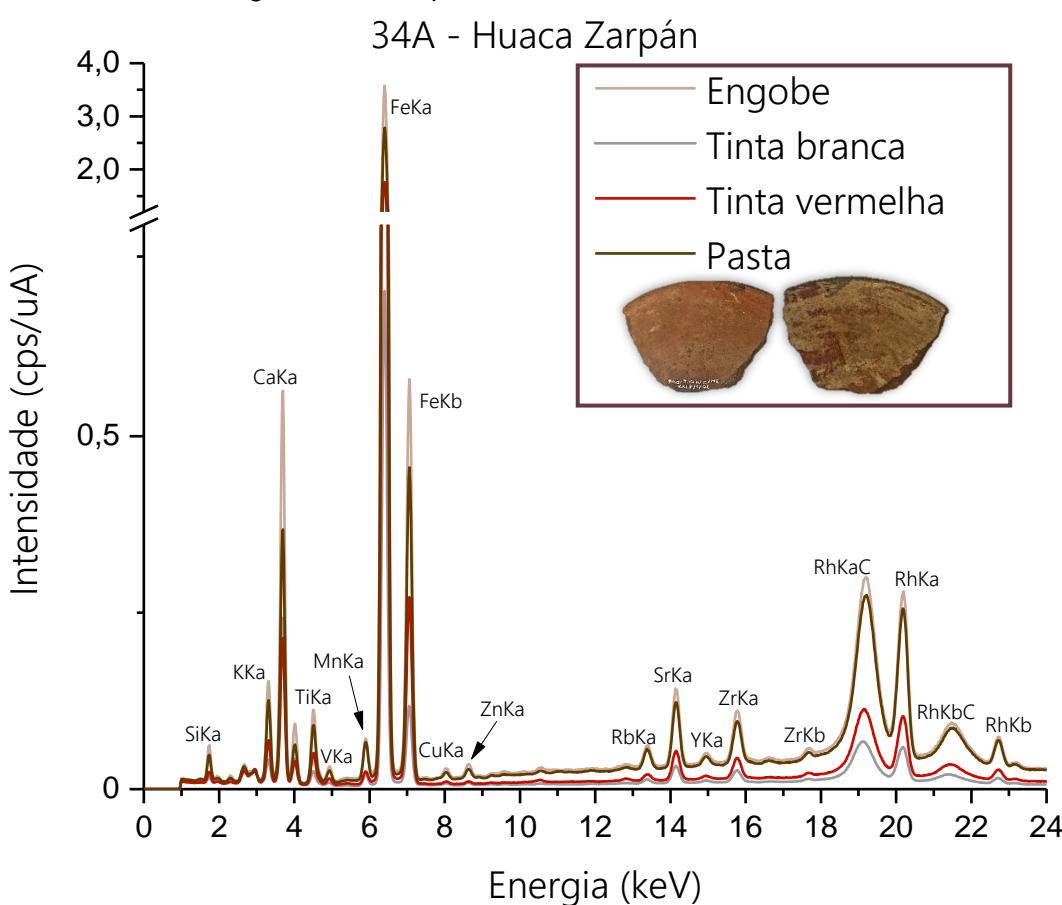


Figura 375 – Espectros referente a amostra 34B.
34B - Huaca Zarpán

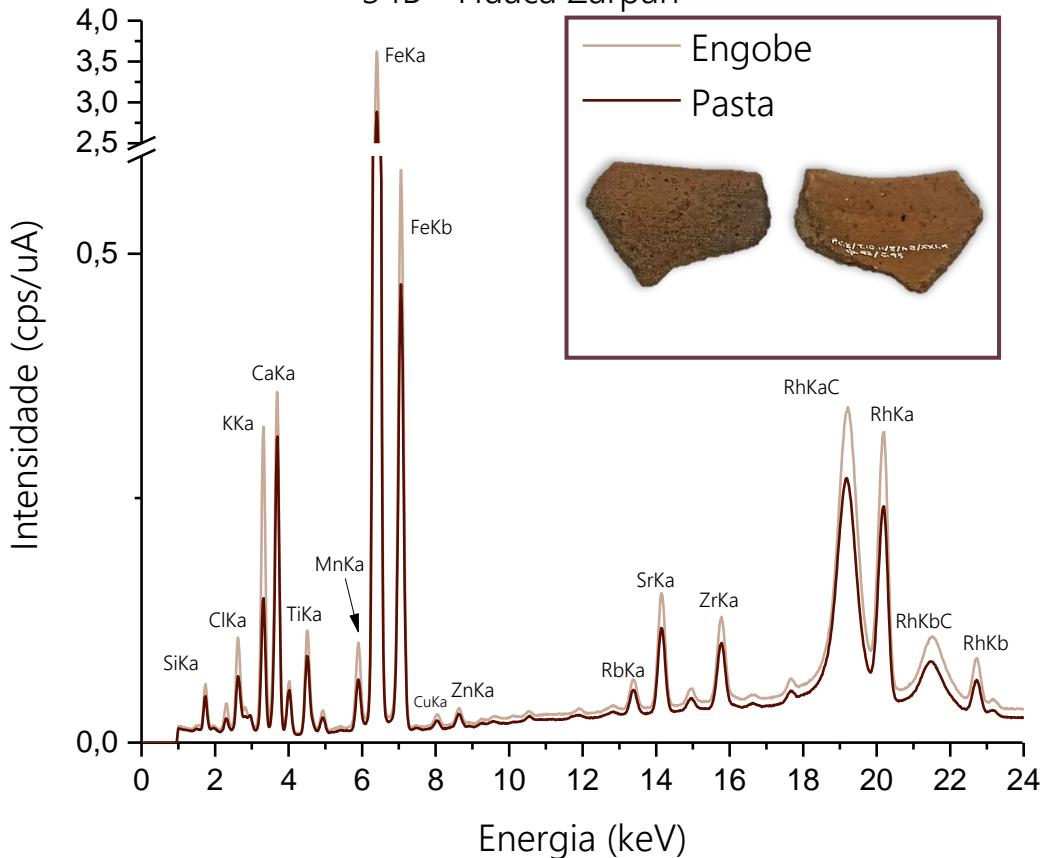


Figura 376 – Espectros referente a amostra 34C.

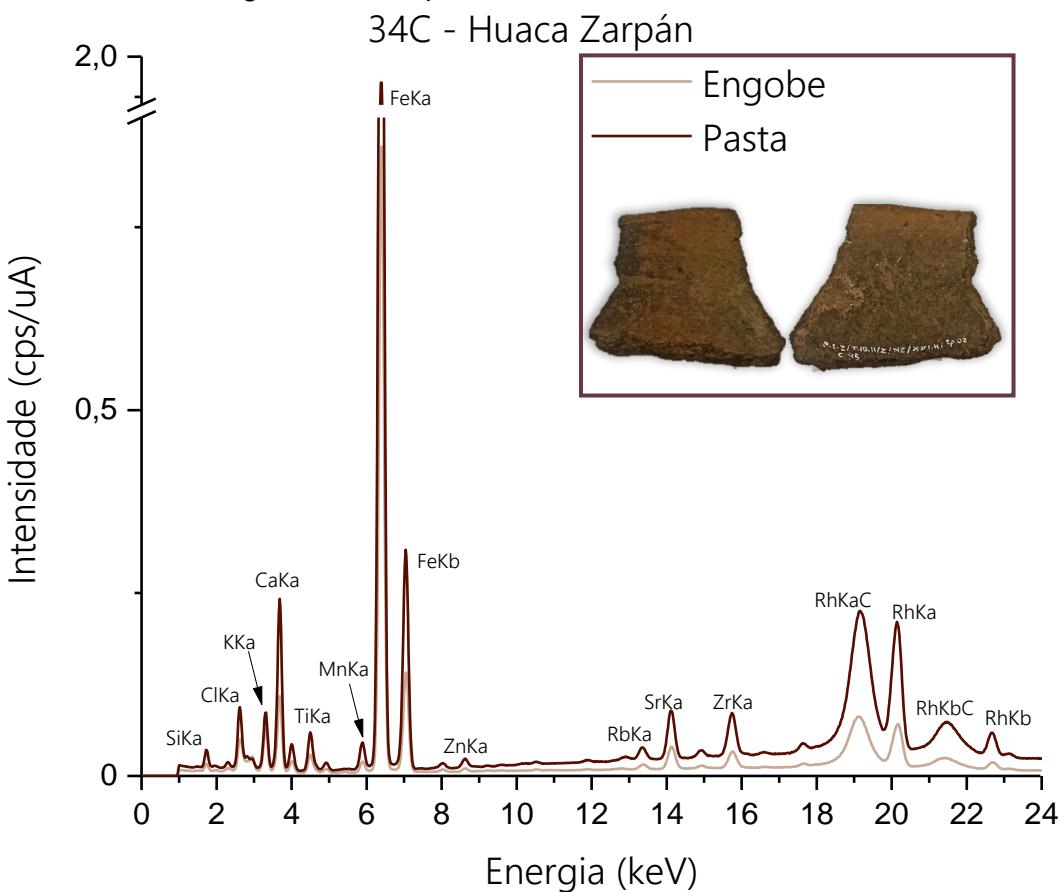


Figura 377 – Espectros referente a amostra 34D.

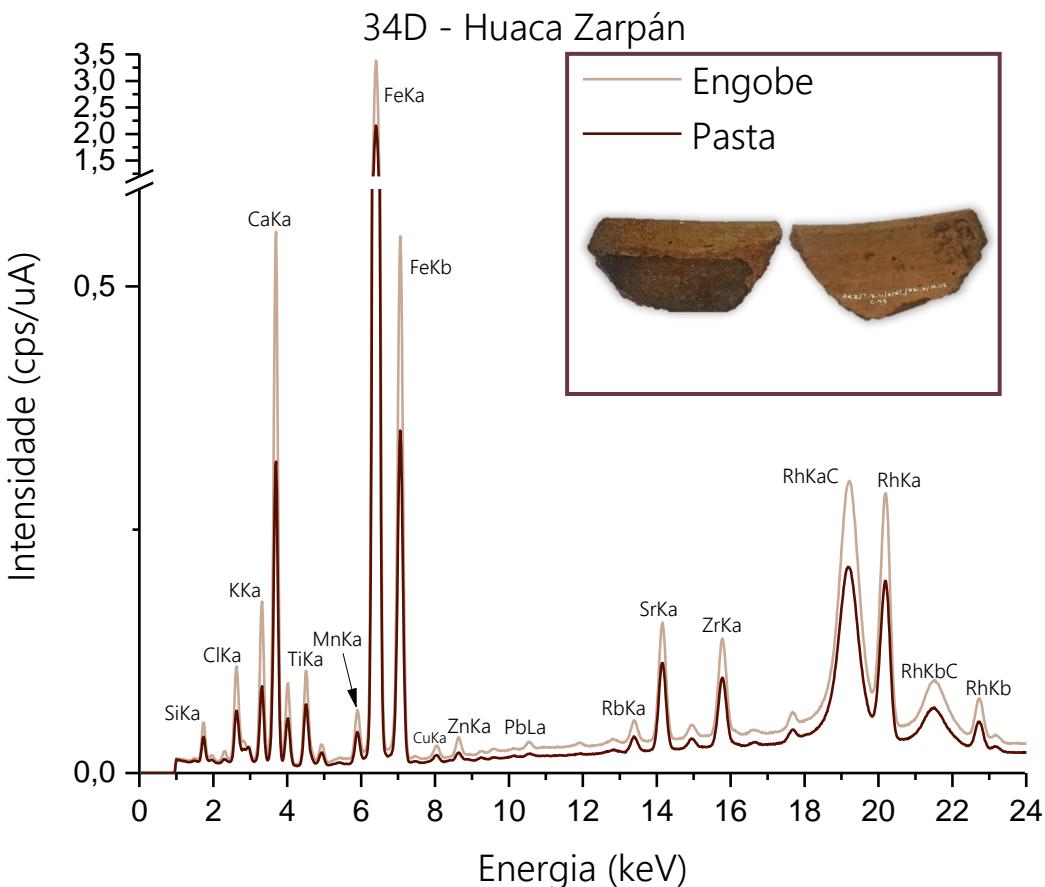


Figura 378 – Espectros referente a amostra 57.

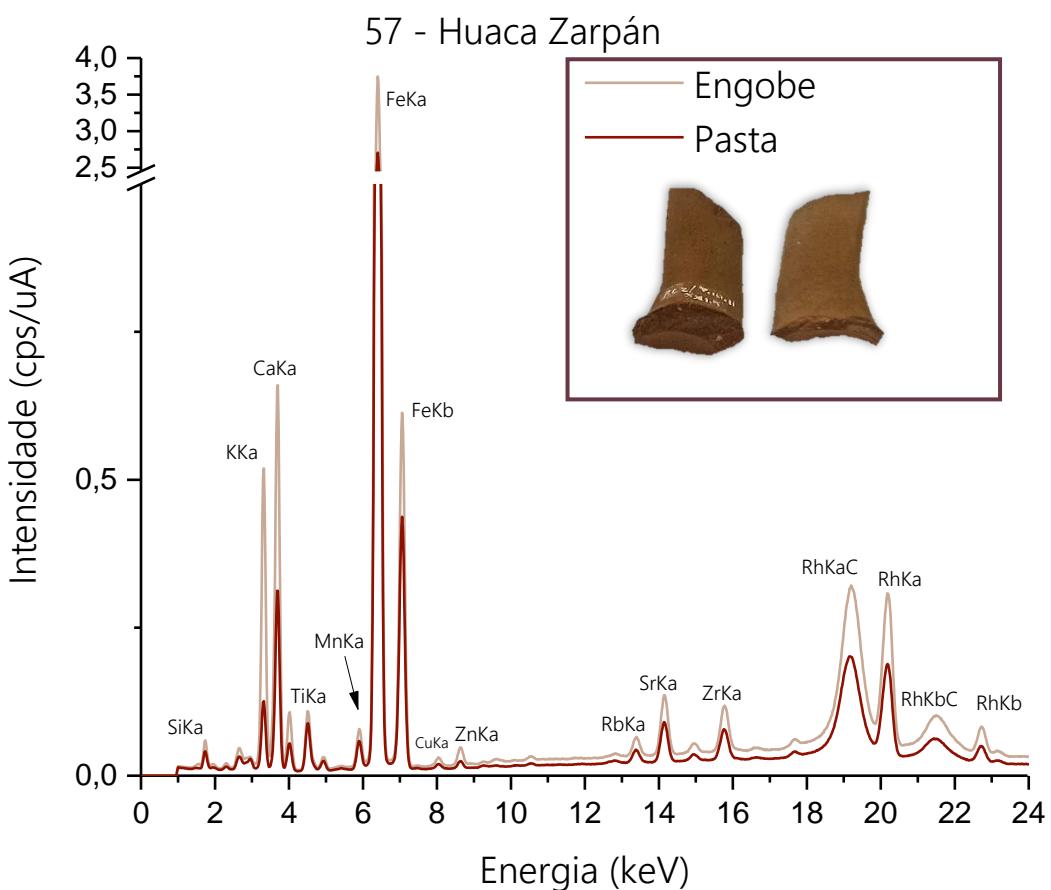


Figura 379 – Espectros referente a amostra 60A.

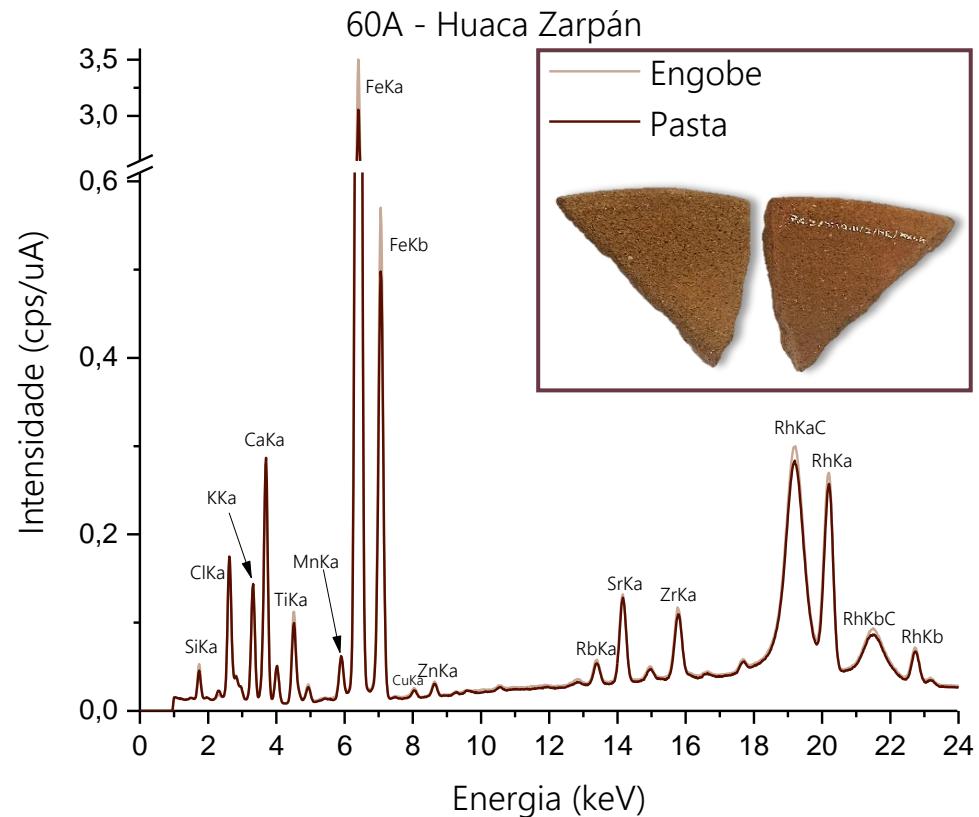


Figura 380 – Espectros referente a amostra 60B.

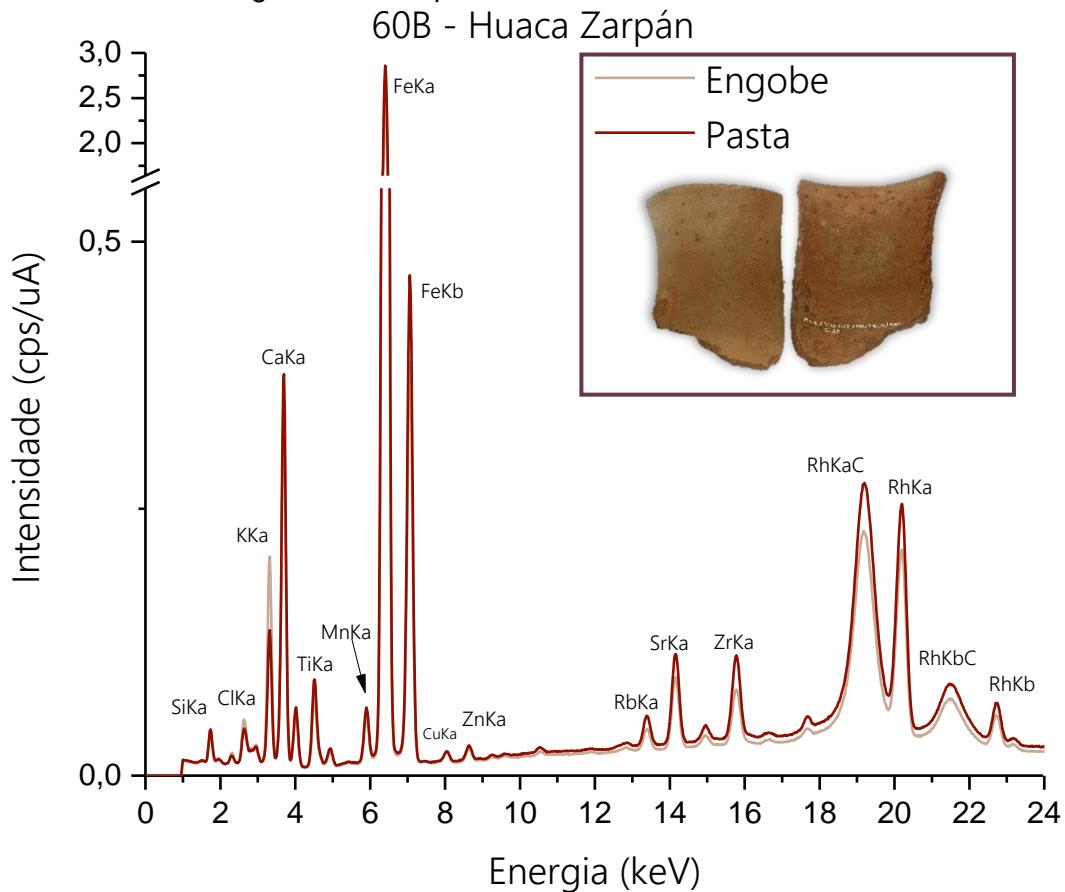


Figura 381 – Espectros referente a amostra 65A.

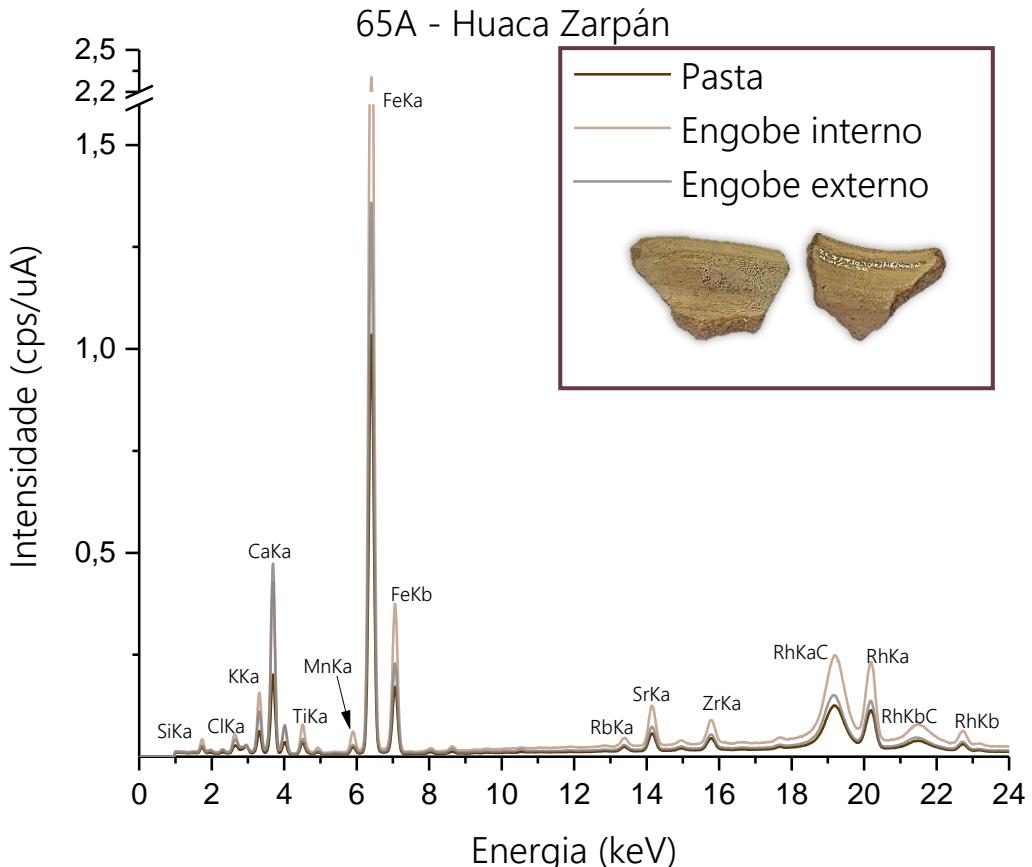


Figura 382 – Espectros referente a amostra 65B.

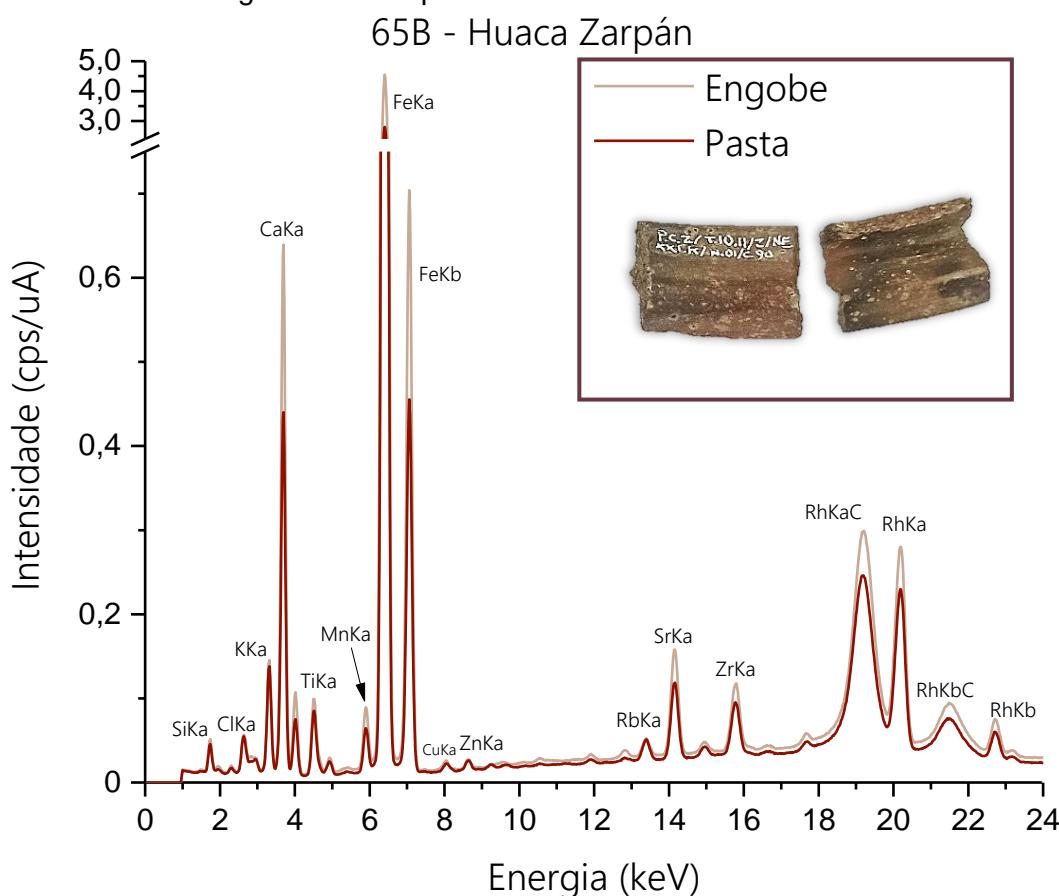


Figura 383 – Espectros referente a amostra 65C.

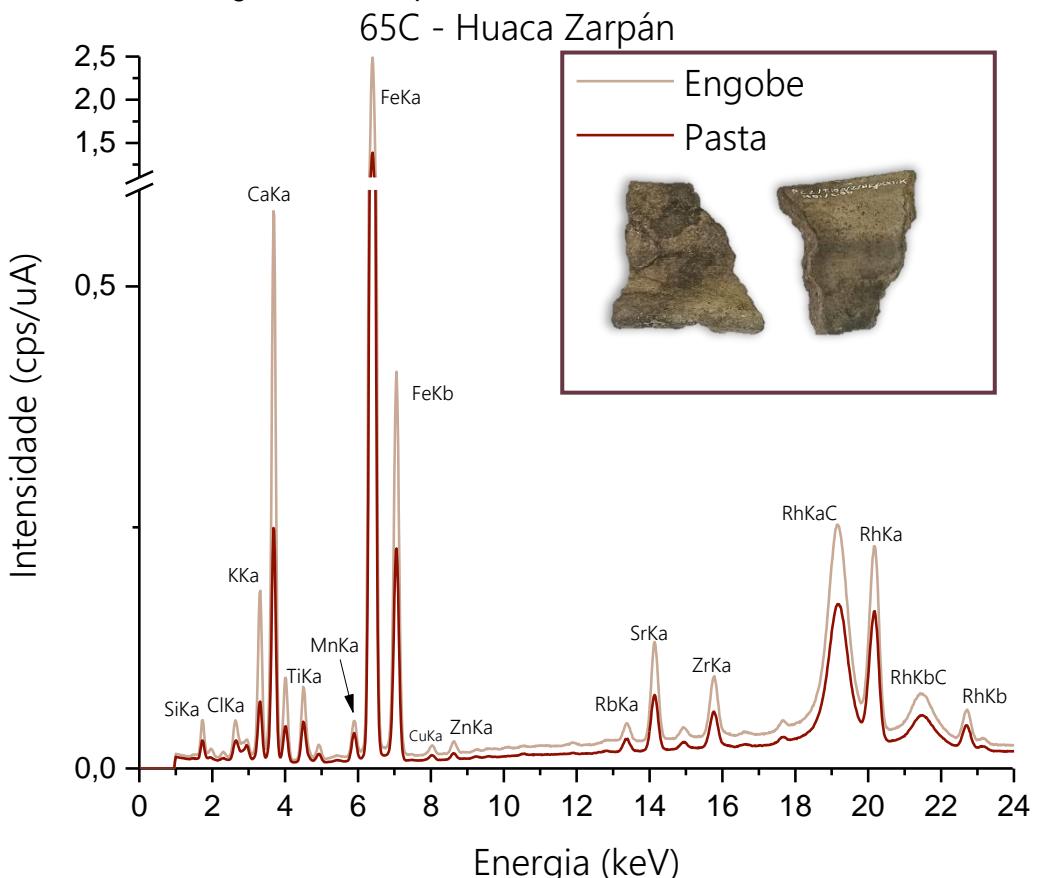


Figura 384 – Espectros referente a amostra 65D.

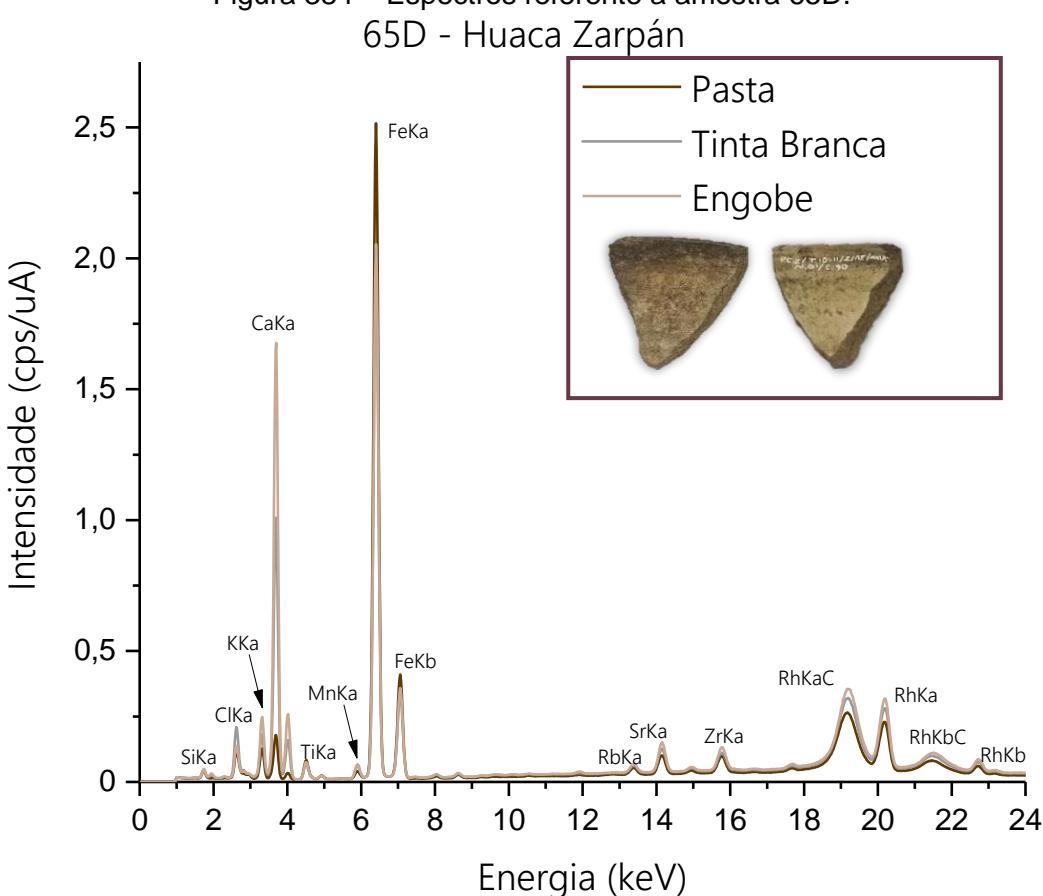


Figura 385 – Espectros referente a amostra 65E.

65E - Huaca Zarpán

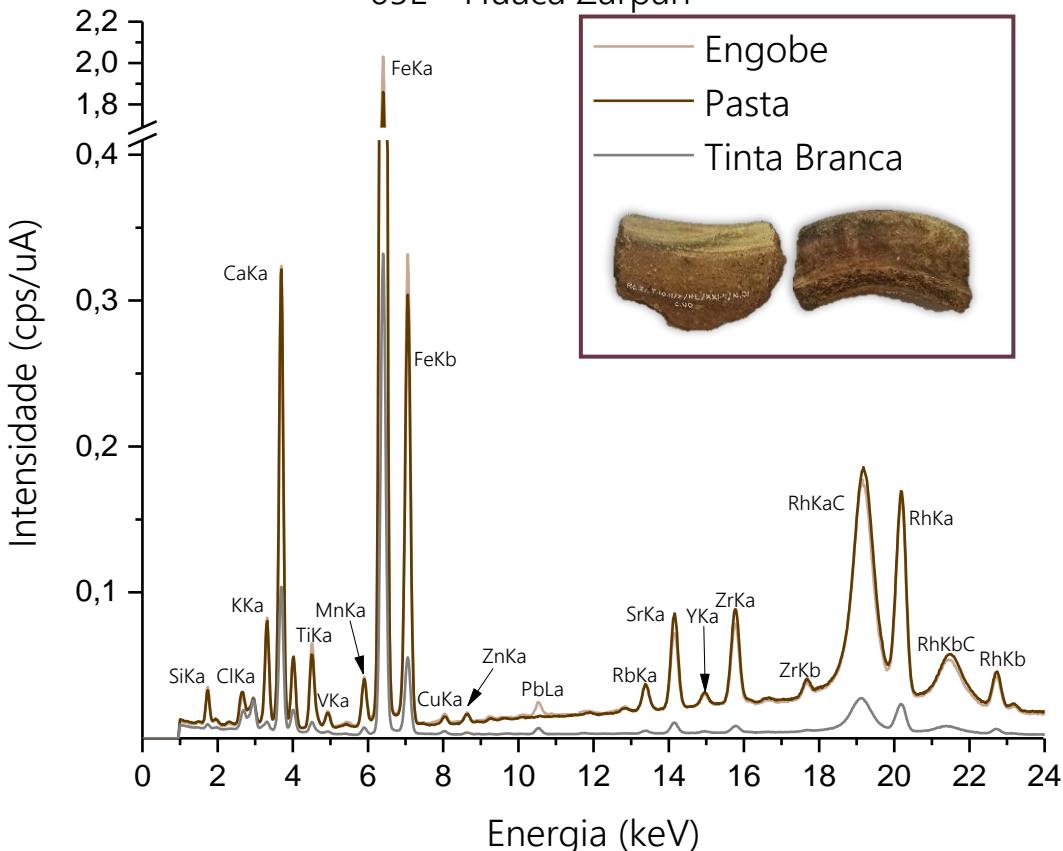


Figura 386 – Espectros referente a amostra 65F.

65F - Huaca Zarpán

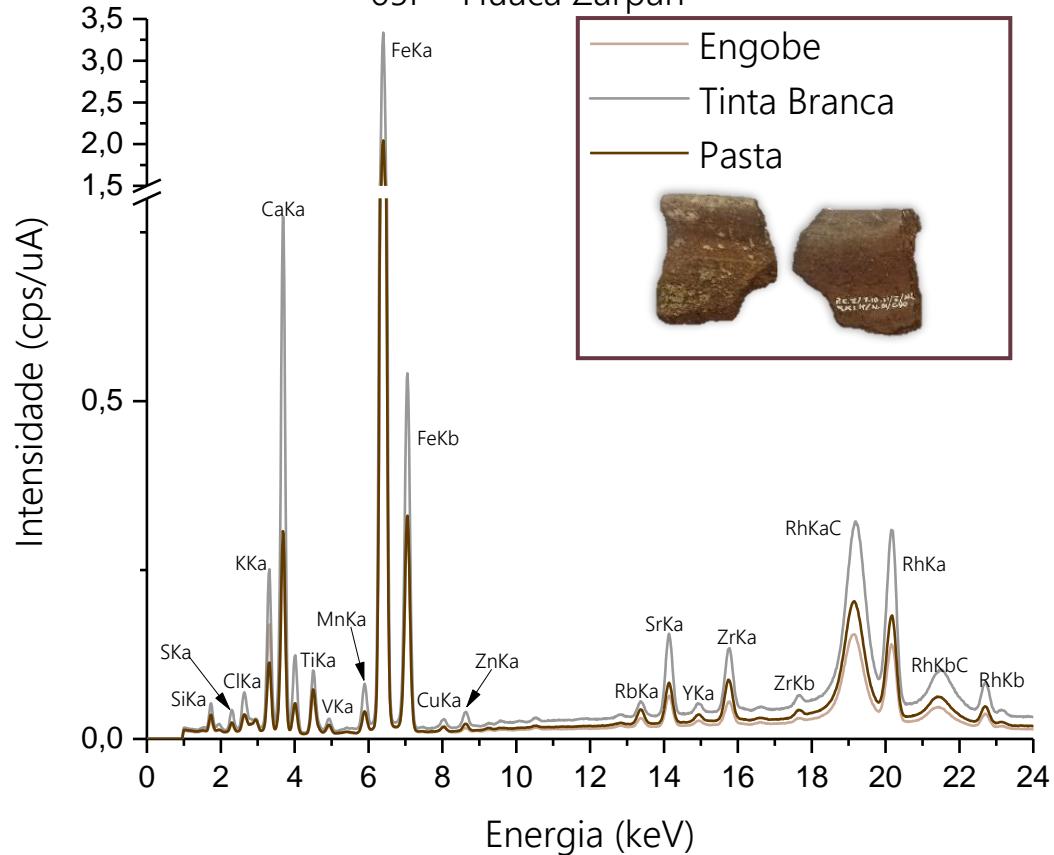


Figura 387 – Espectros referente a amostra 72.

72 - Huaca Zarpán

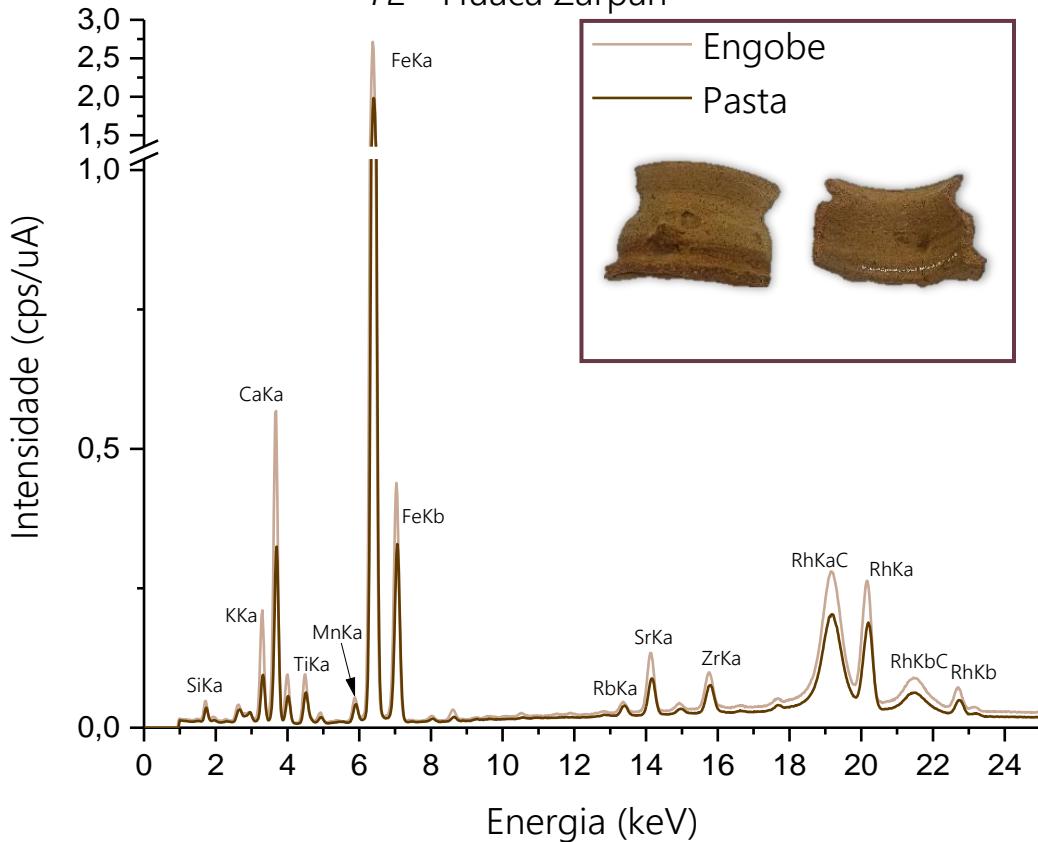


Figura 388 – Espectros referente a amostra 77A.

77A - Huaca Zarpán

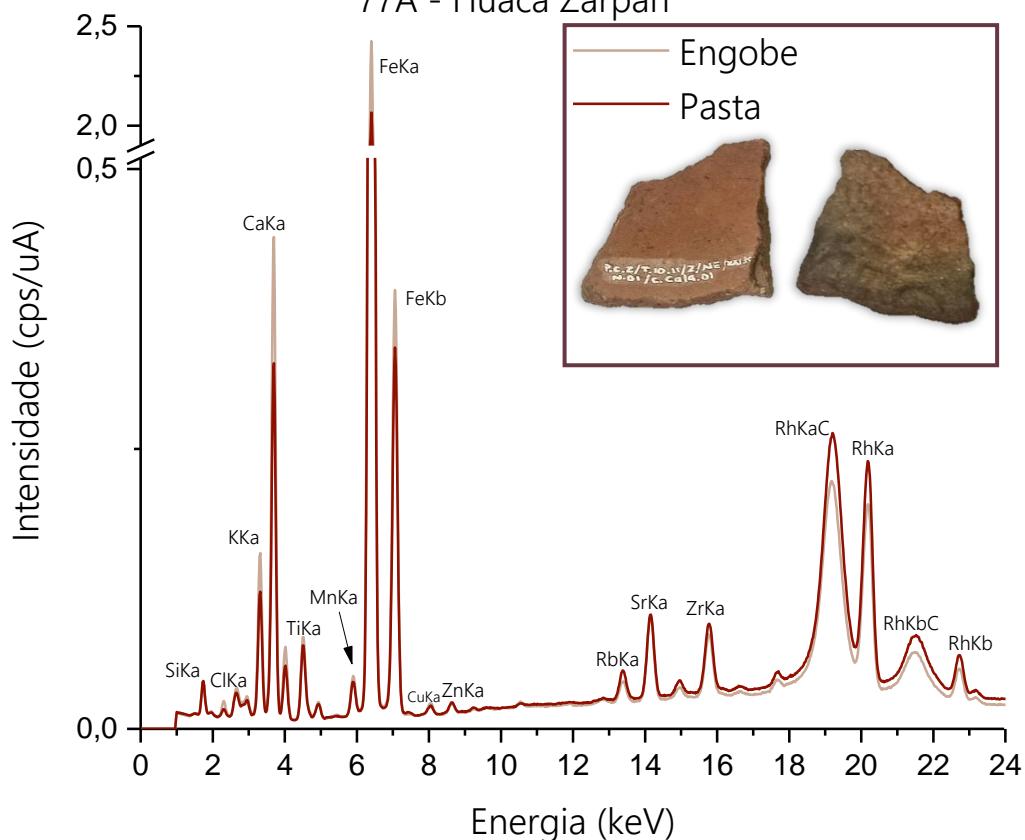


Figura 389 – Espectros referente a amostra 77B.

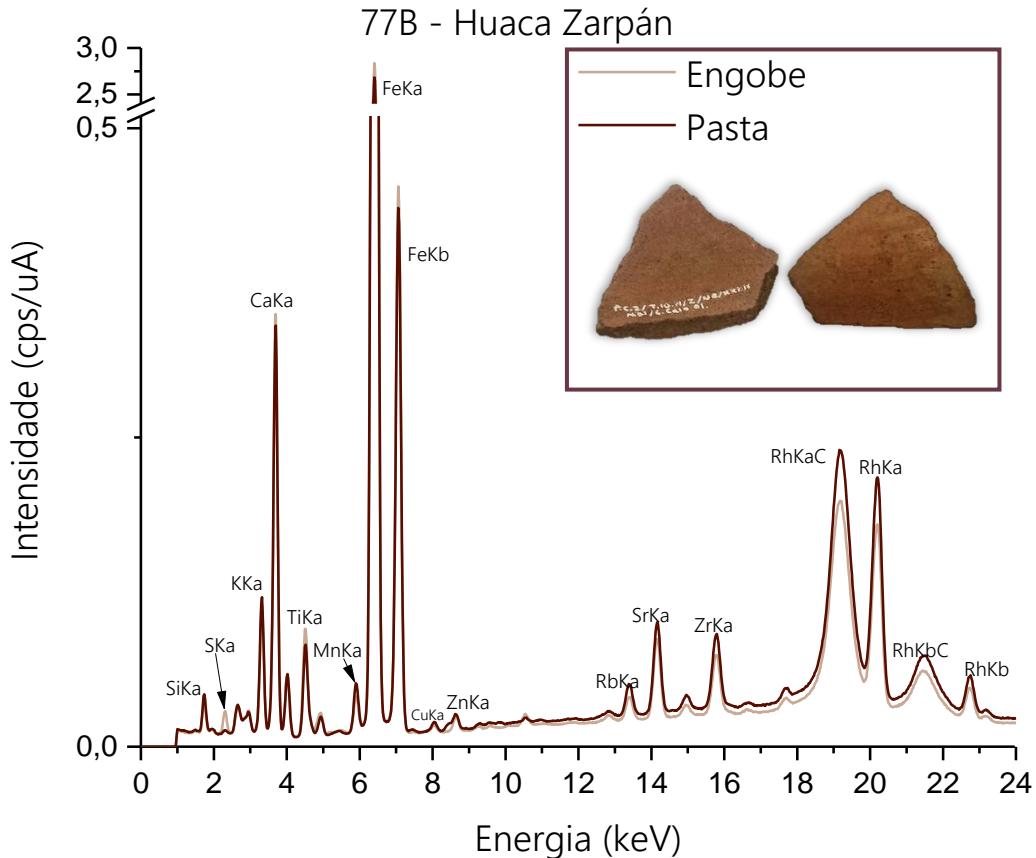


Figura 390 – Espectros referente a amostra 77C.

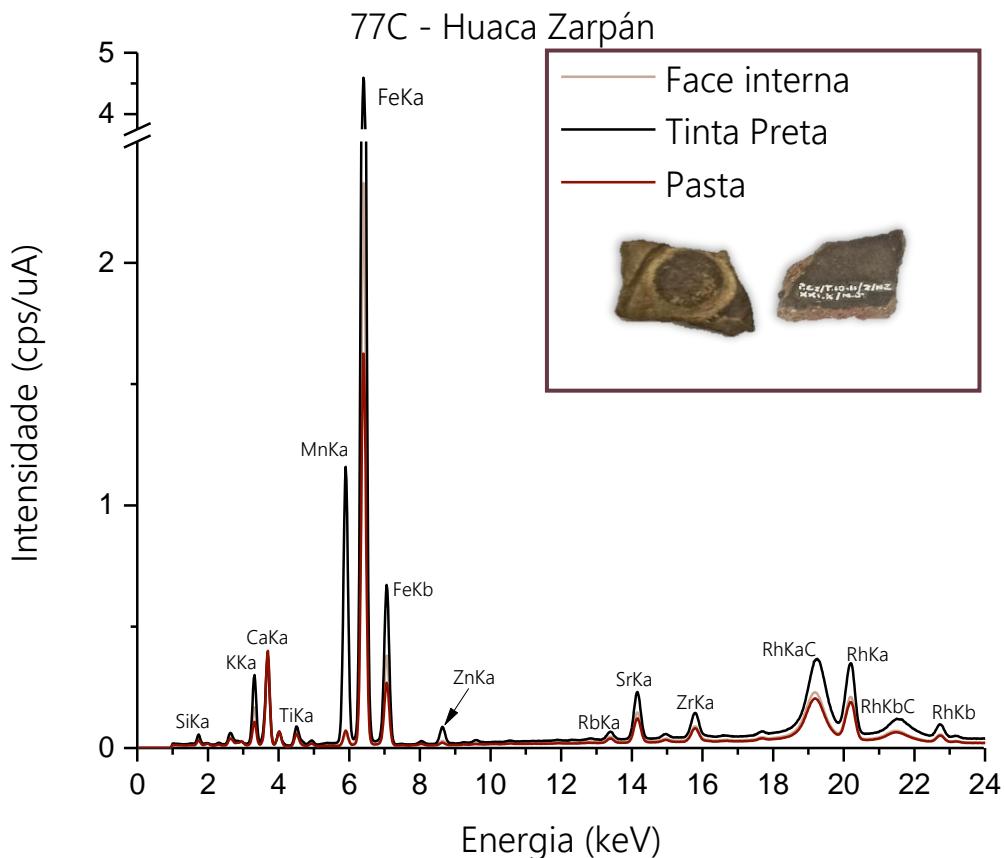


Figura 391 – Espectros referente a amostra 77D.

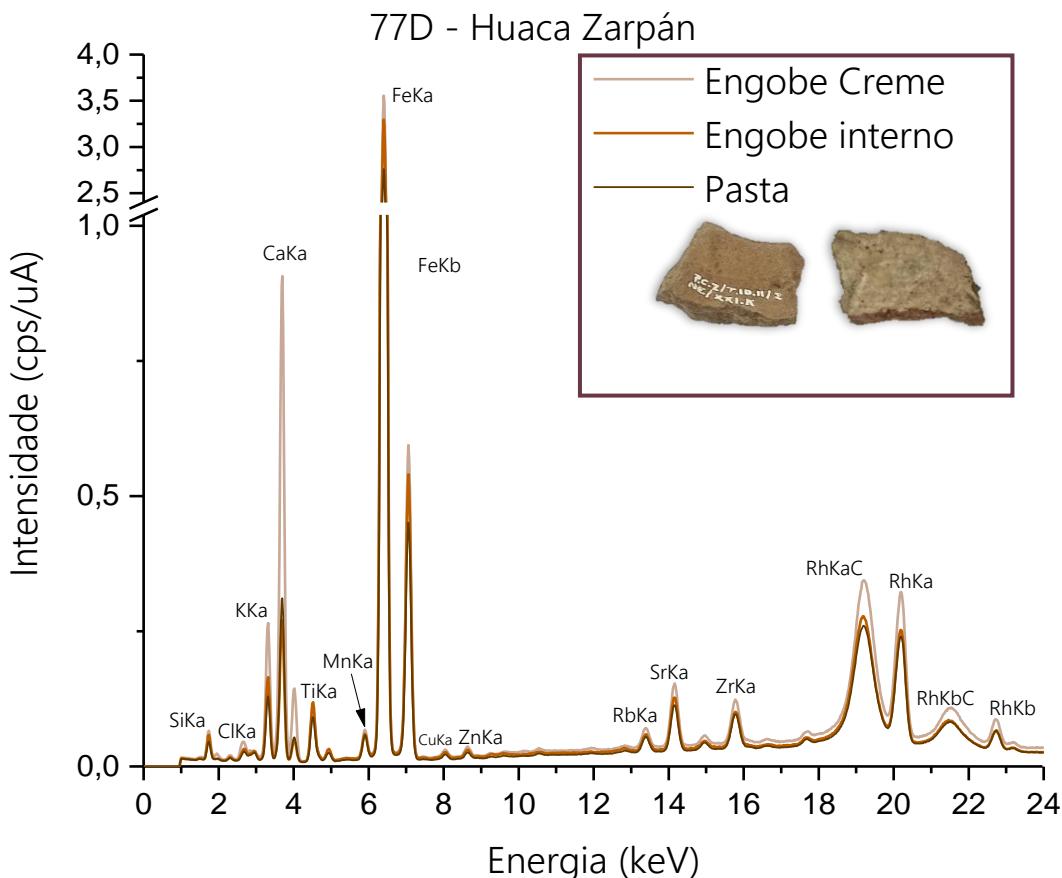


Figura 392 – Espectros referente a amostra 77E.

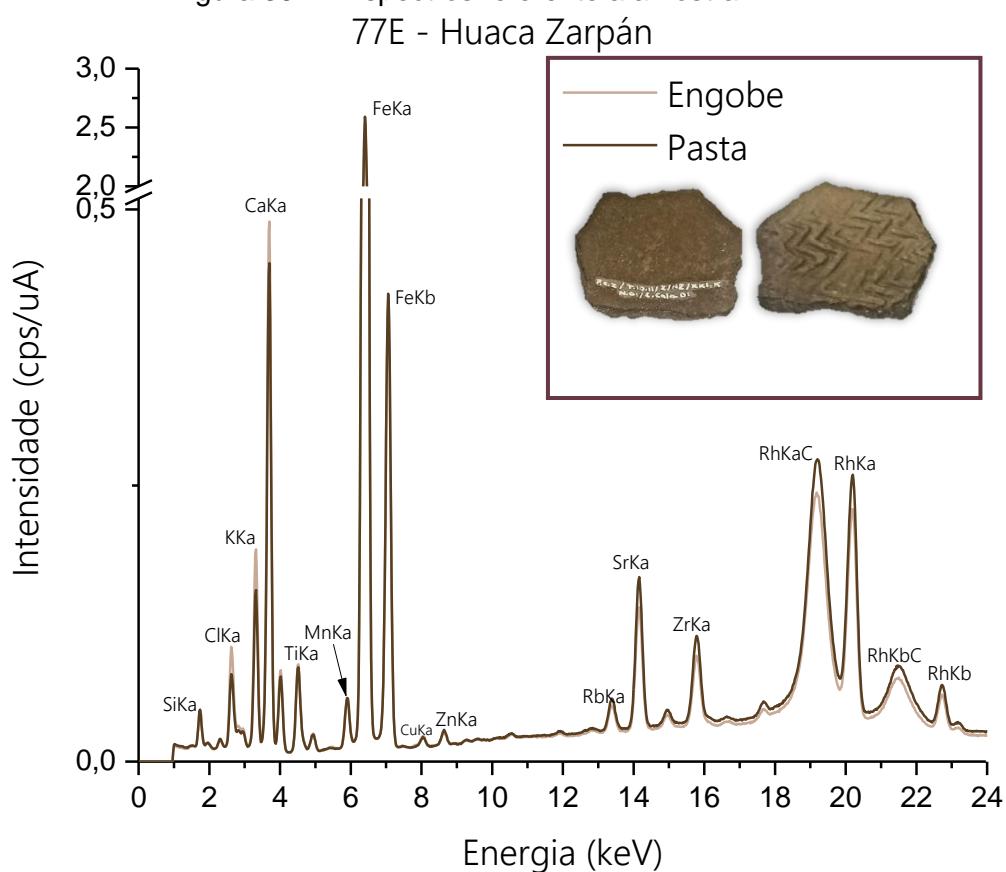


Figura 393 – Espectros referente a amostra 77F.

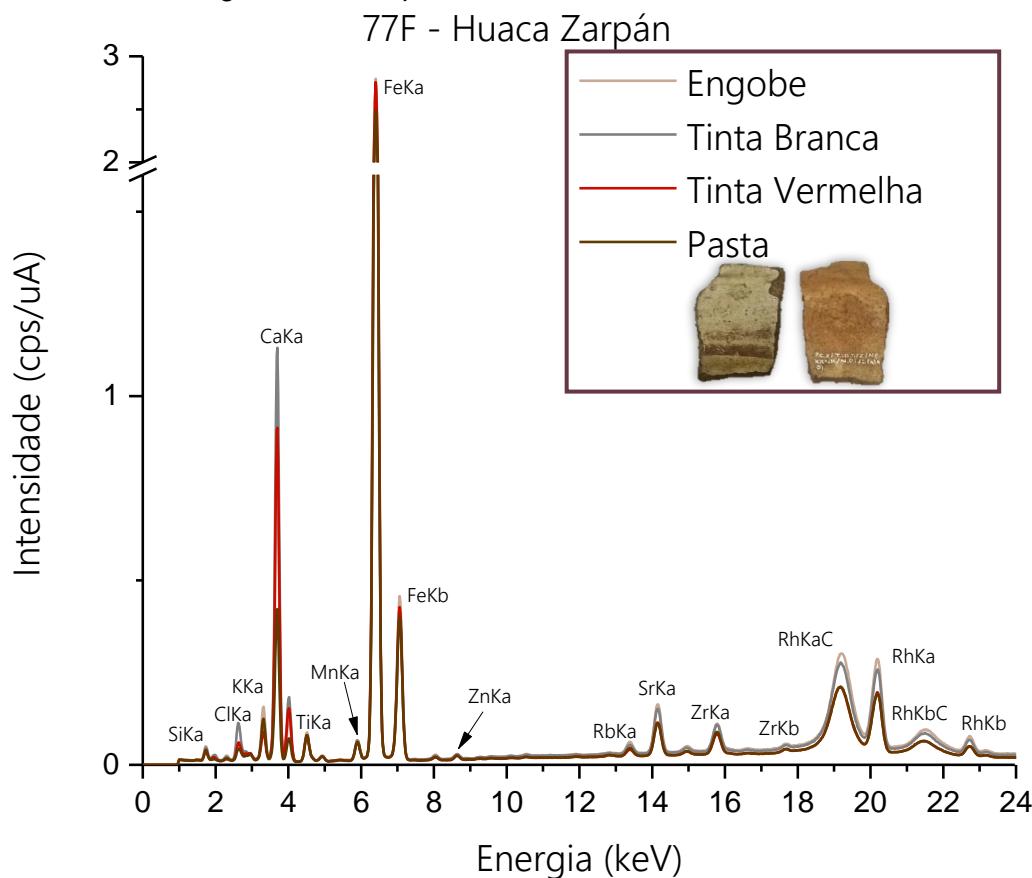


Figura 394 – Espectros referente a amostra 77G.

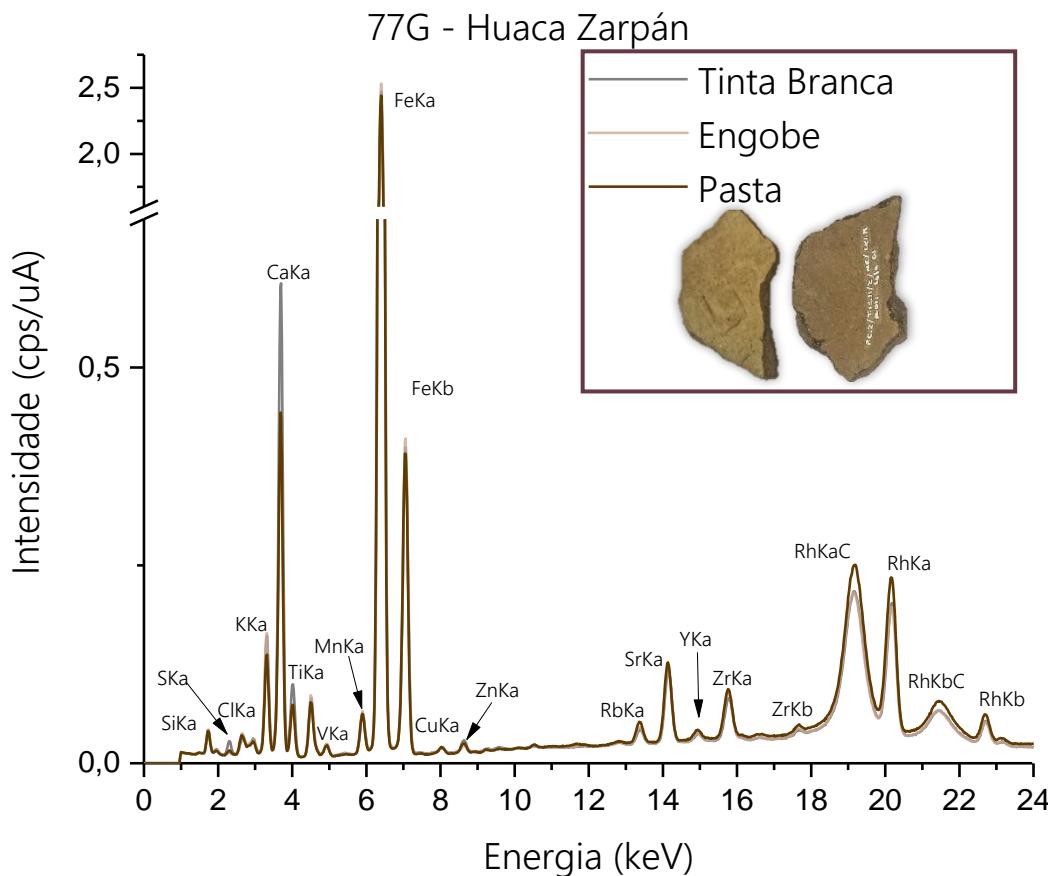


Figura 395 – Espectros referente a amostra 82A.
82A - Huaca Zarpán

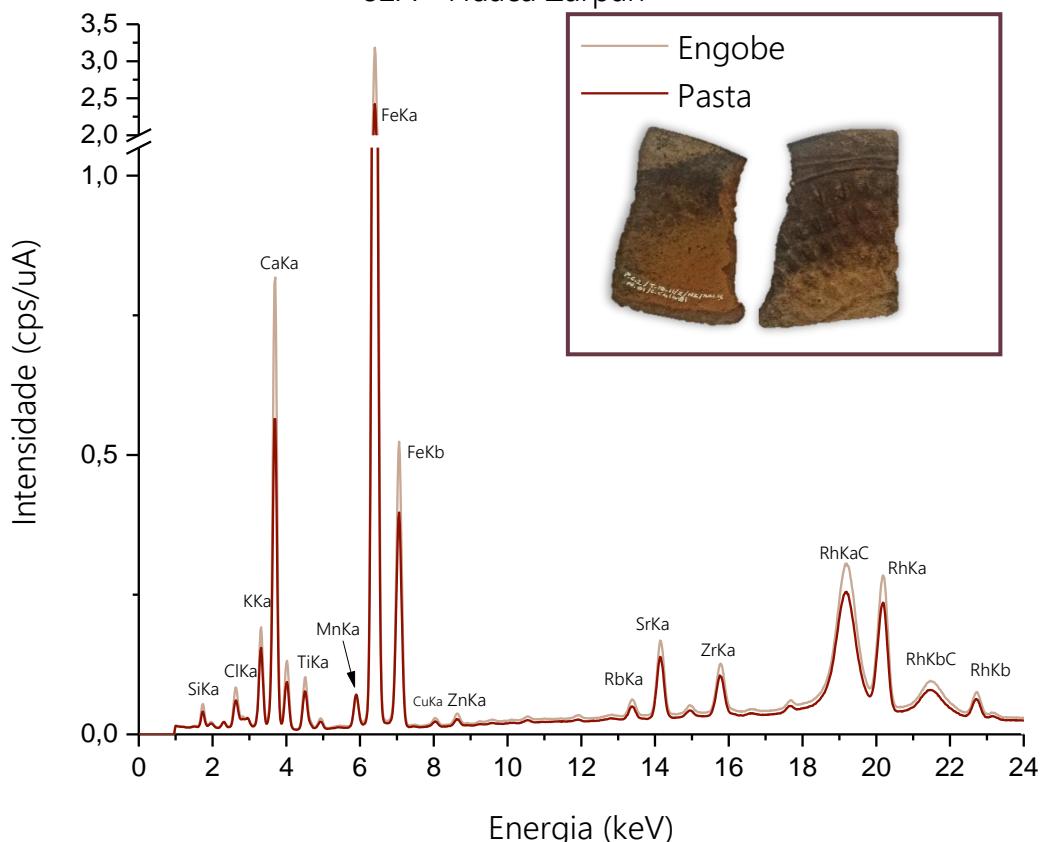


Figura 396 – Espectros referente a amostra 82B.

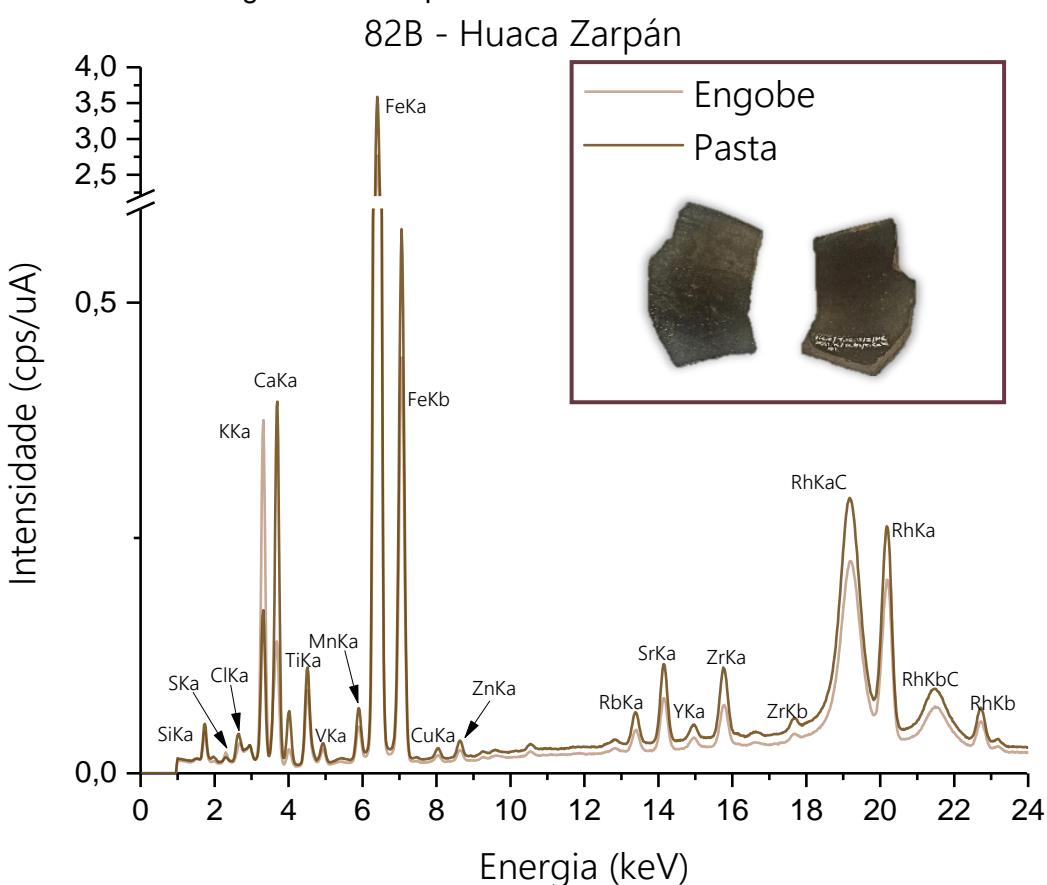


Figura 397 – Espectros referente a amostra 82C.
82C - Huaca Zarpán

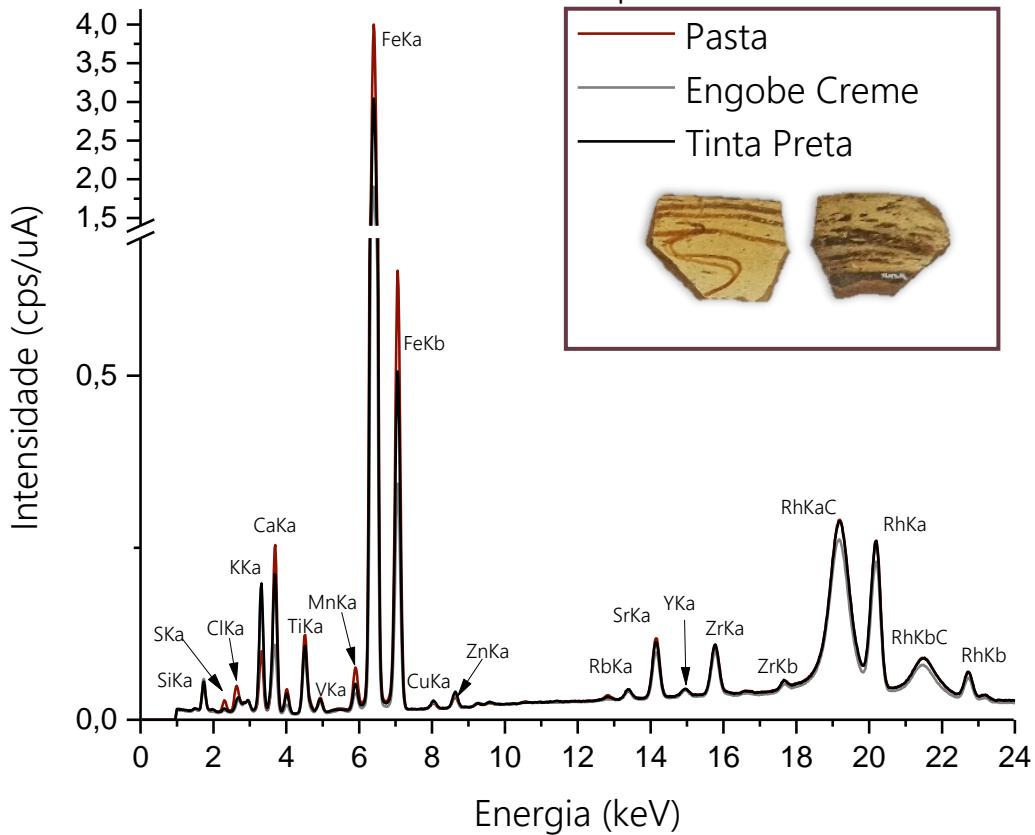


Figura 398 – Espectros referente a amostra 85.

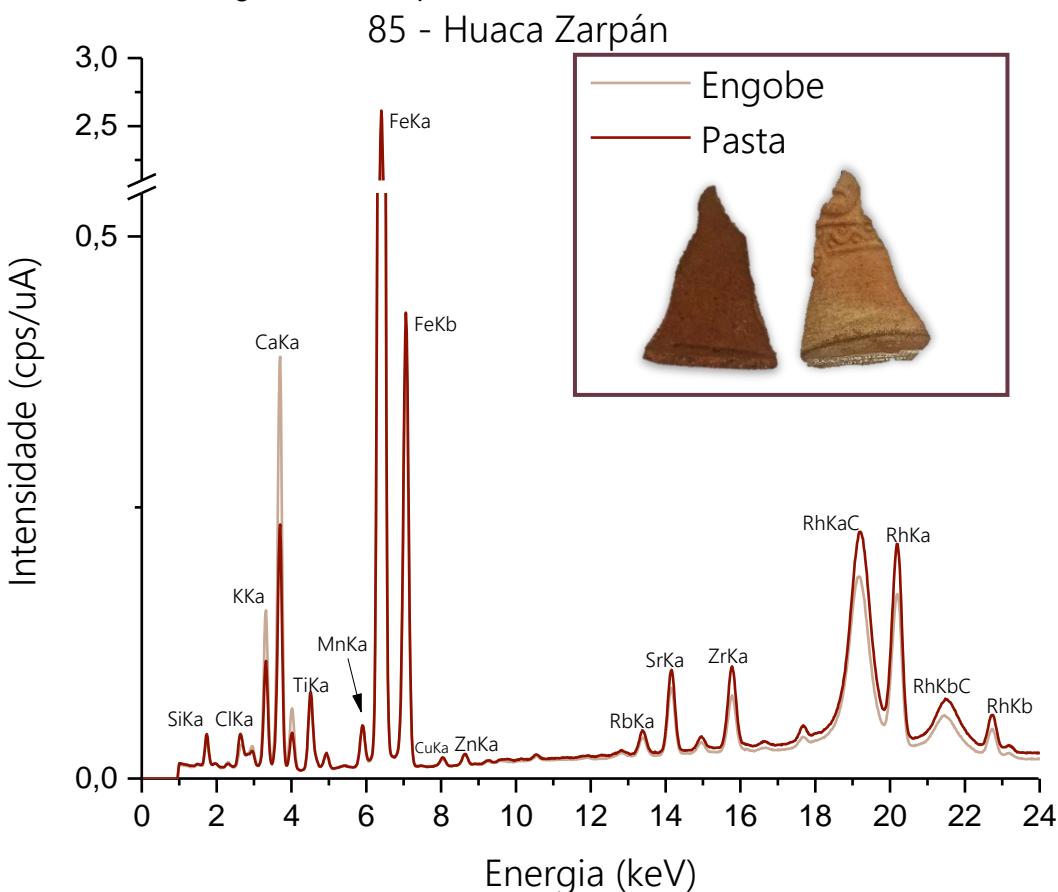


Figura 399 – Espectros referente a amostra 94.

94 - Huaca Zarpán

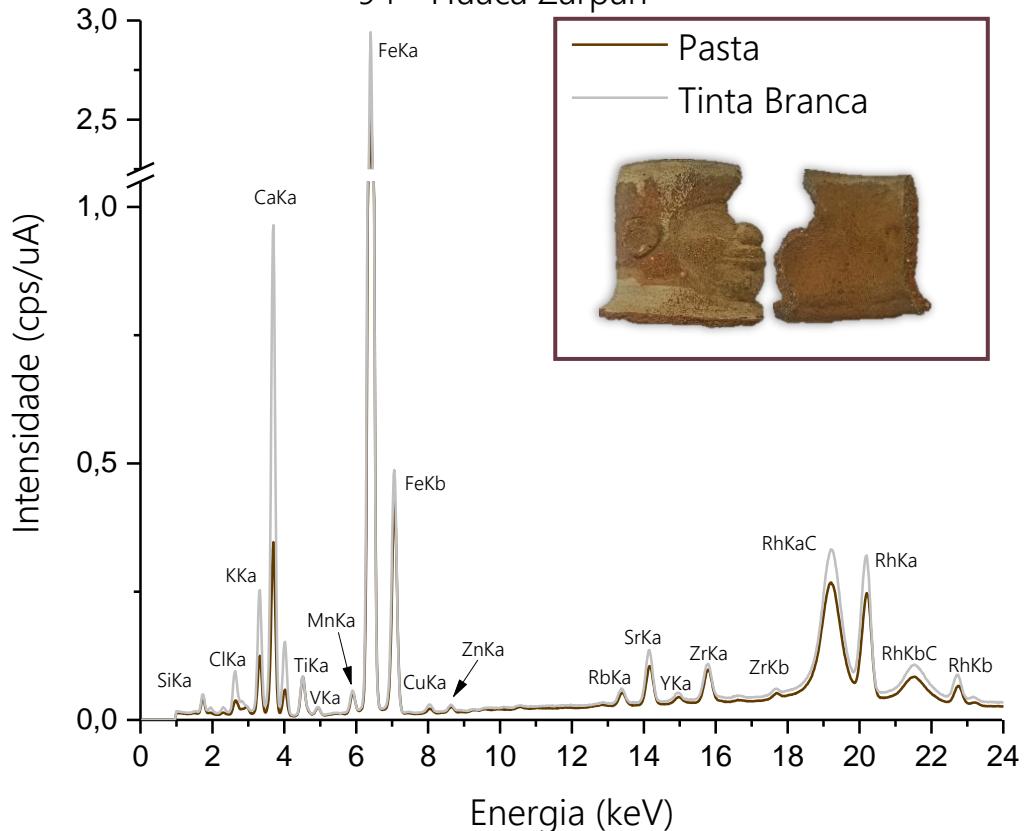


Figura 400 – Espectros referente a amostra 97A.

97A - Huaca Zarpán

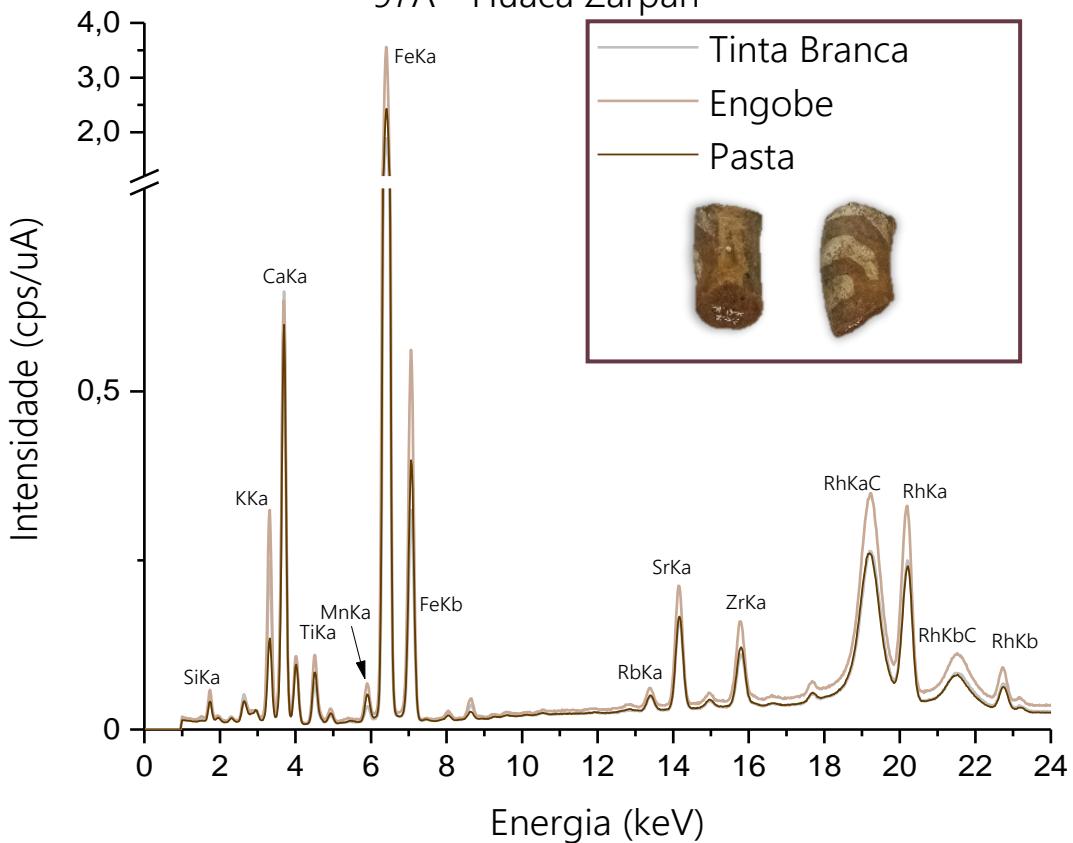


Figura 401 – Espectros referente a amostra 97B.
97B - Huaca Zarpán

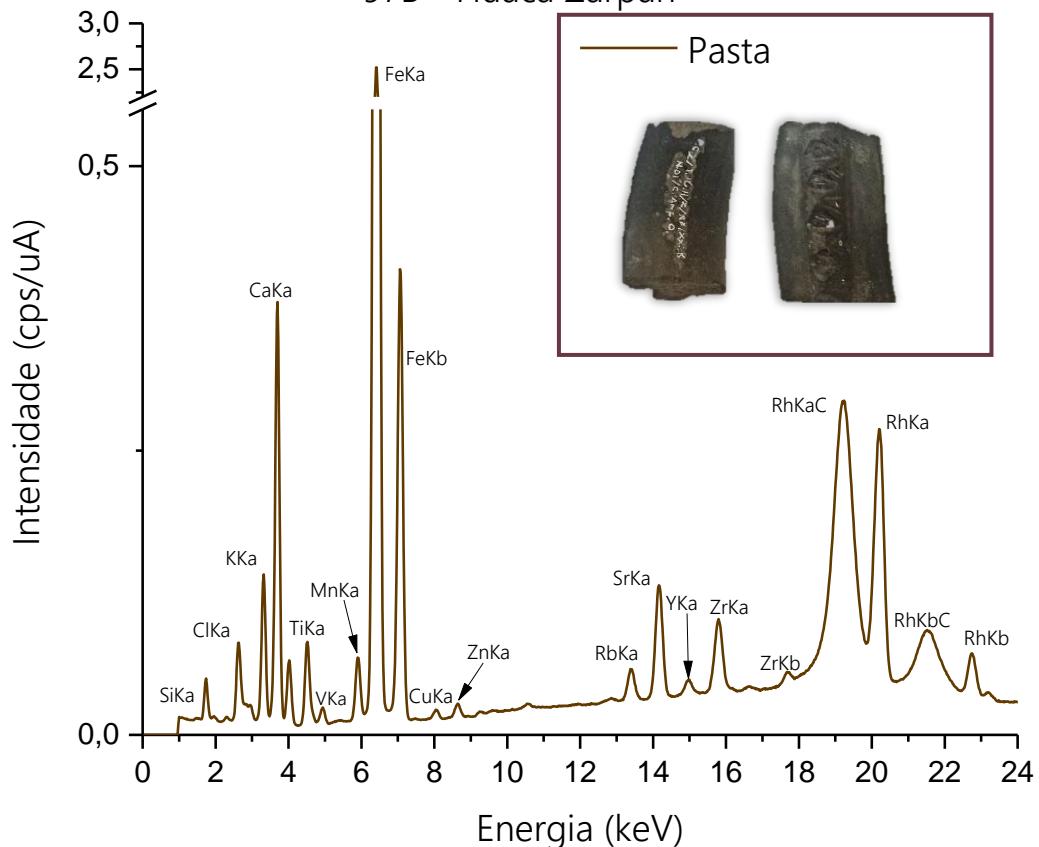


Figura 402 – Espectros referente a amostra 97C.
97C - Huaca Zarpán

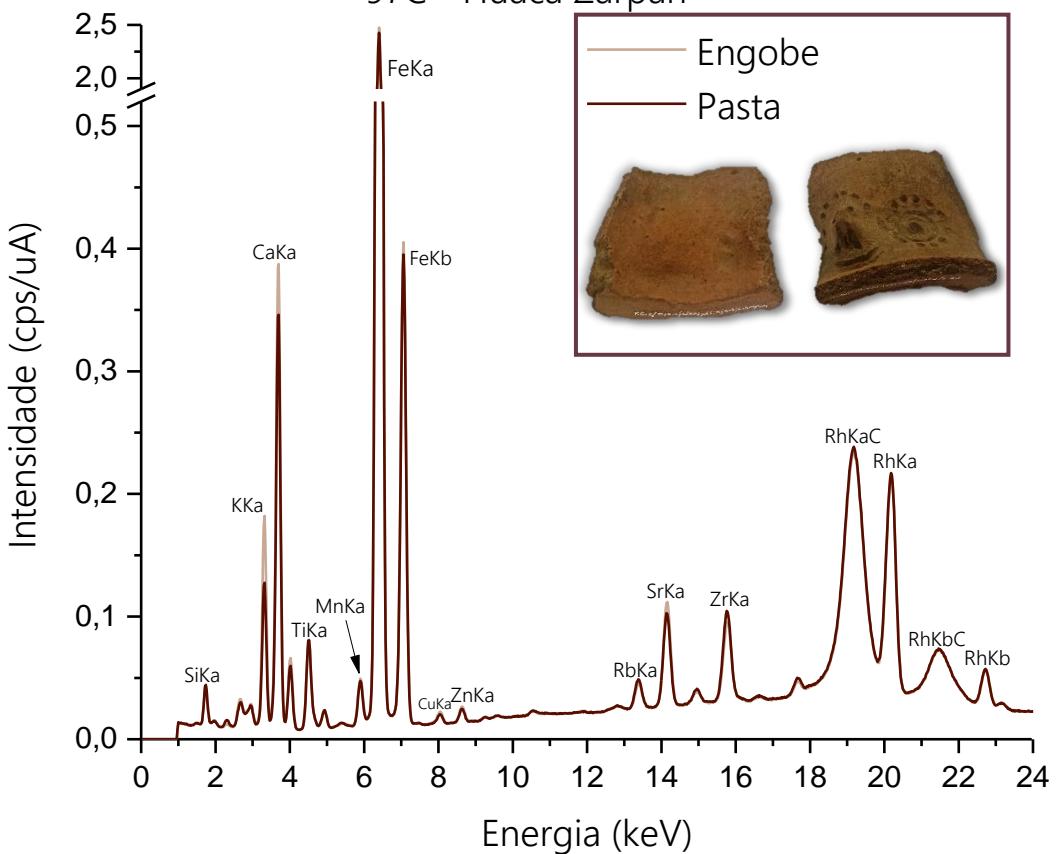


Figura 403 – Espectros referente a amostra 101A.
101A - Huaca Zarpán

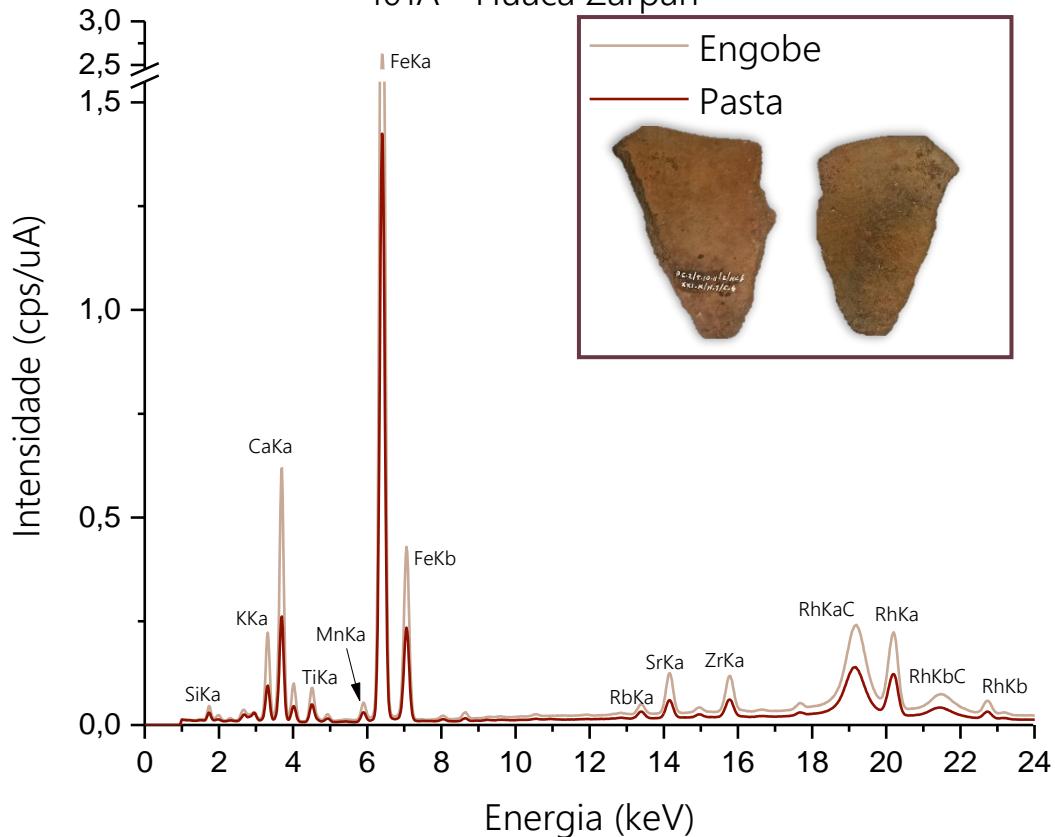


Figura 404 – Espectros referente a amostra 101B.

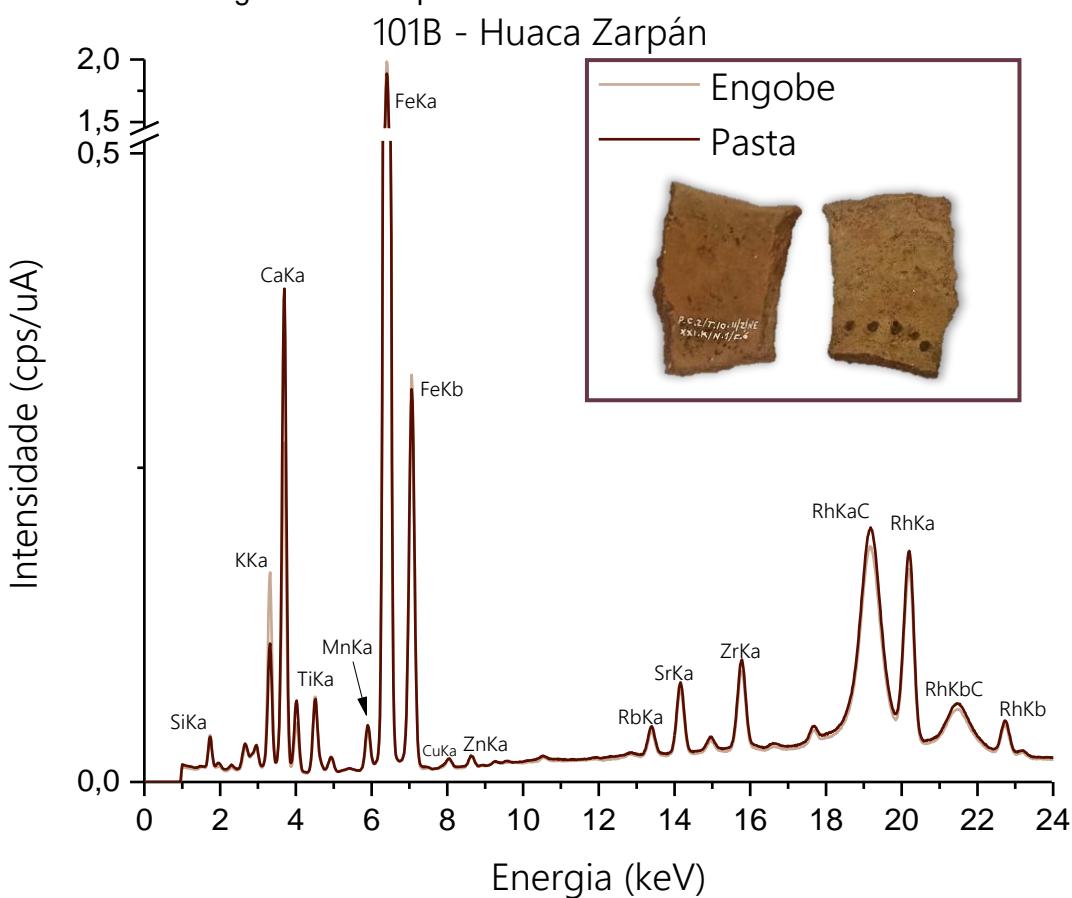


Figura 405 – Espectros referente a amostra 101C.
101C - Huaca Zarpán

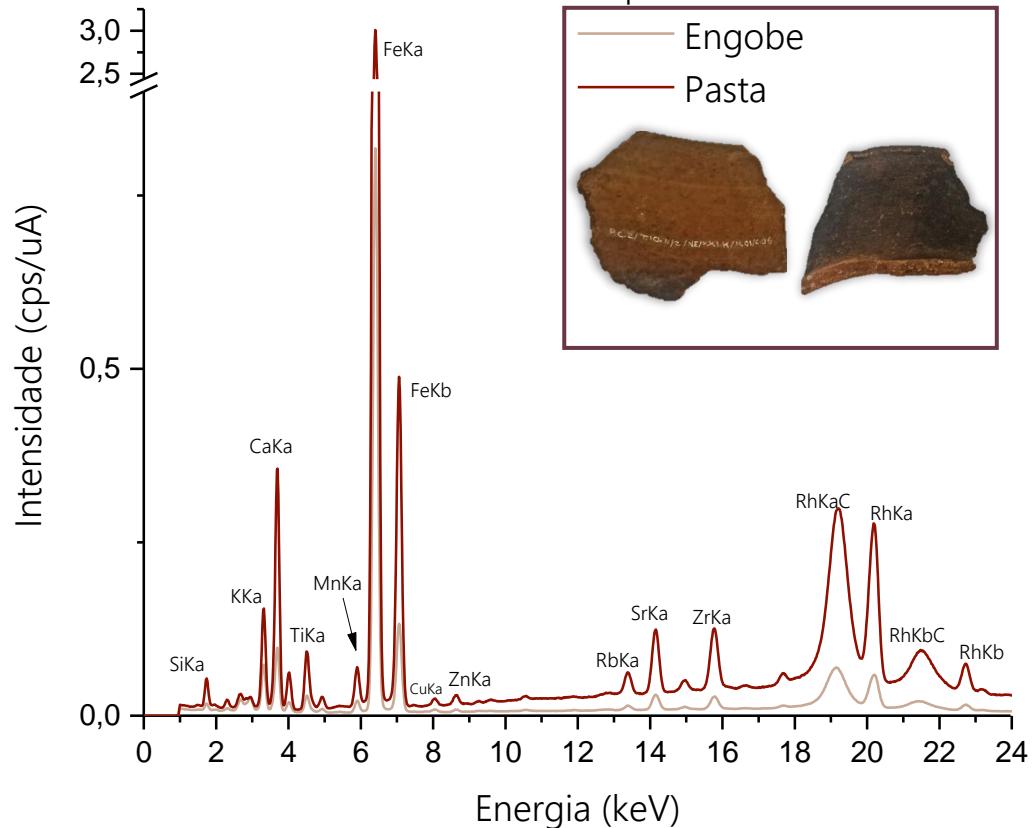


Figura 406 – Espectros referente a amostra 106A.
106A - Huaca Zarpán

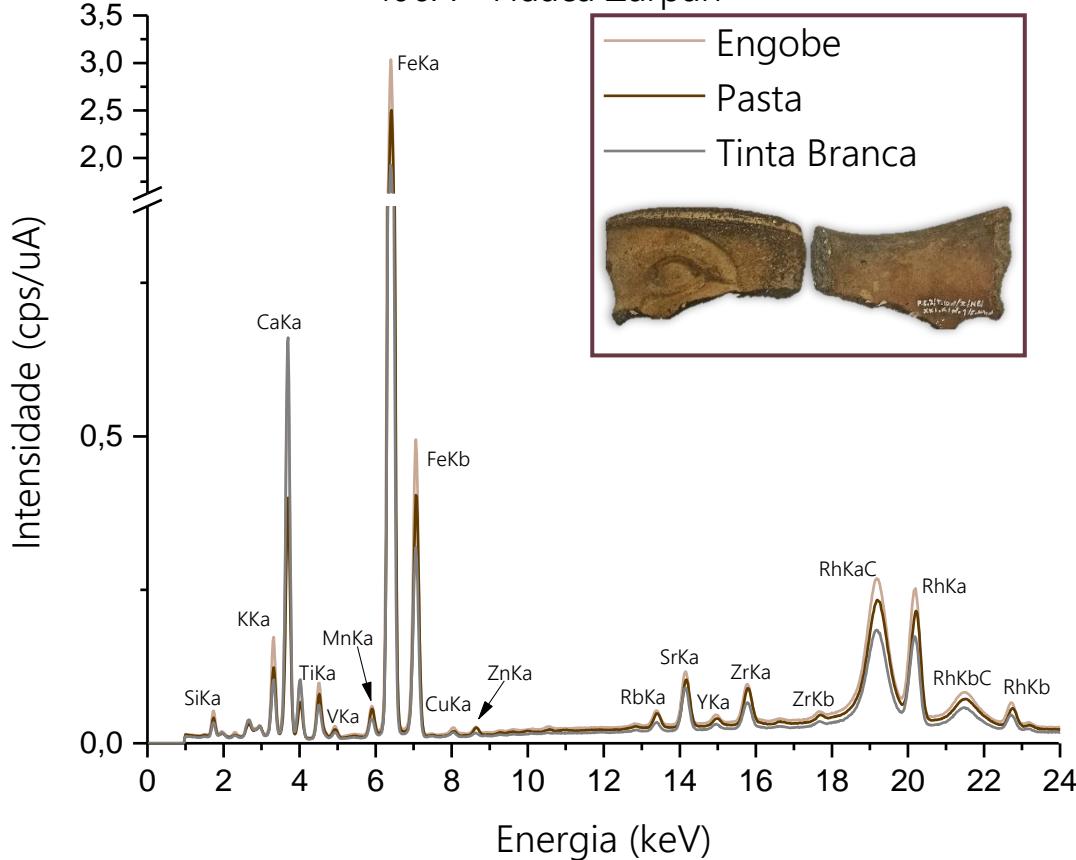


Figura 407 – Espectros referente a amostra 106B.
106B - Huaca Zarpán

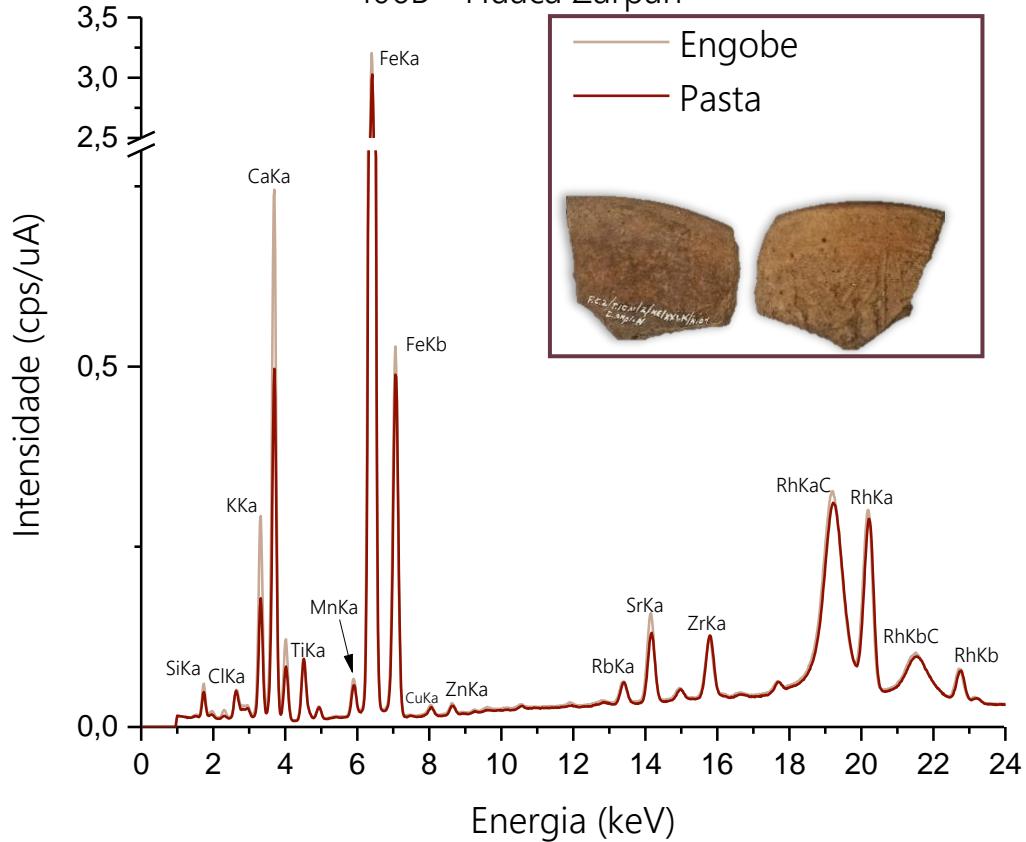


Figura 408 – Espectros referente a amostra 106C.
106C - Huaca Zarpán

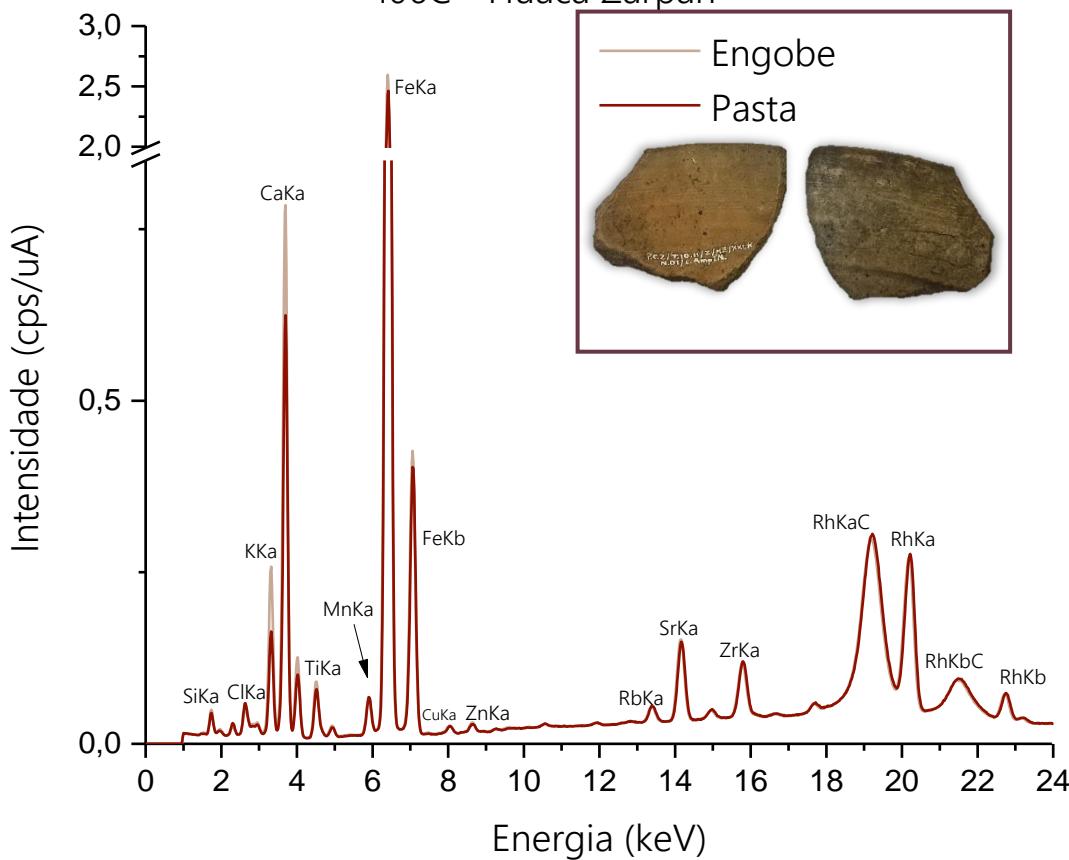


Figura 409 – Espectros referente a amostra 106D.

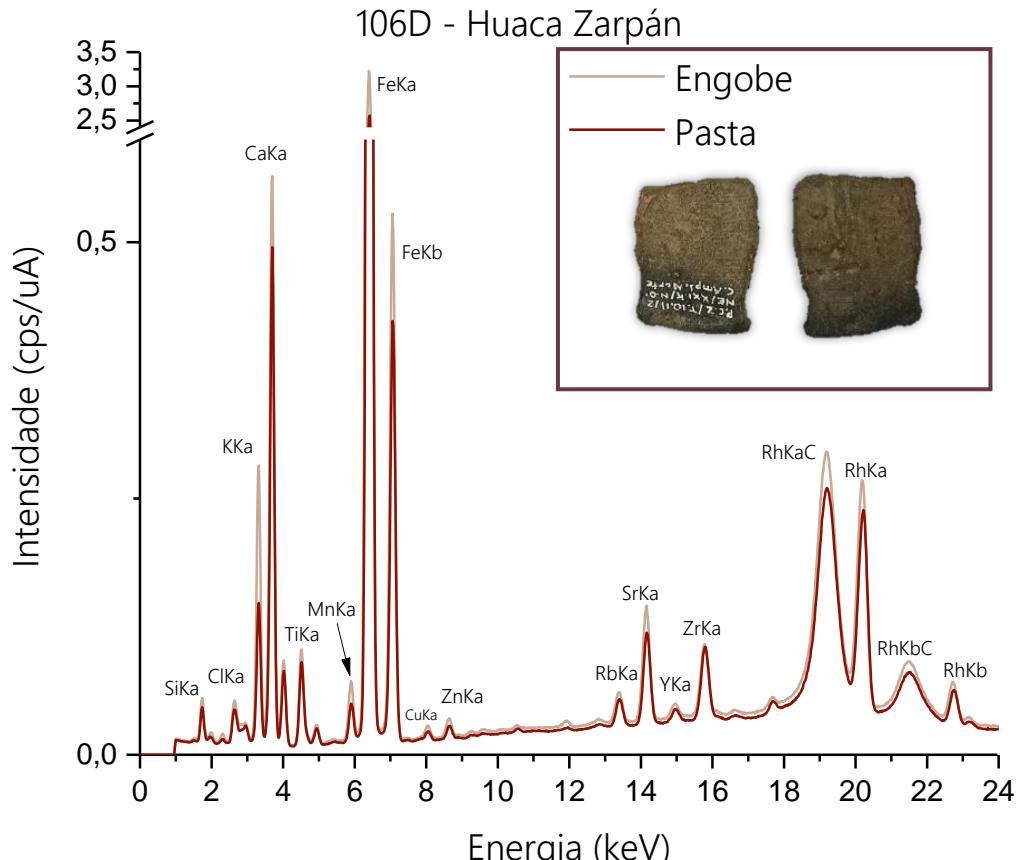


Figura 410 – Espectros referente a amostra 106E.

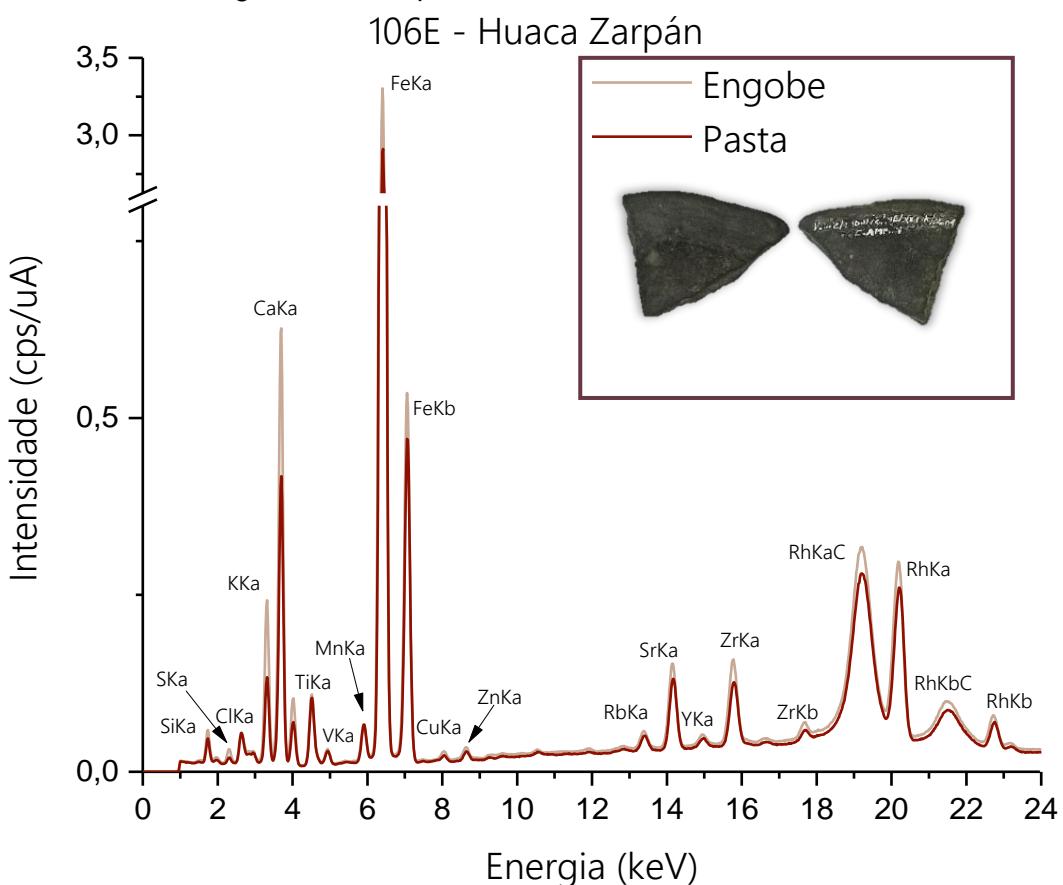


Figura 411 – Espectros referente a amostra 106F.

106F - Huaca Zarpán

