

# **A análise química como auxiliar na determinação de origem de fragmentos cerâmicos arqueológicos**

**Fernando Castro**

Universidade do Minho – Instituto de Materiais  
TecMinho – Laboratório de Análises Químicas

## **RESUMO**

Neste artigo descreve-se a metodologia analítica e estatística para determinação da origem de fragmentos cerâmicos arqueológicos, com base na caracterização química dos mesmos, apresentando-se um exemplo de aplicação dessa metodologia.

## **ABSTRACT**

The methodology for the estimation of the provenance of archaeological ceramic fragments is described. An illustration for the application of the methodology is presented.

## **INTRODUÇÃO**

A análise química dos fragmentos cerâmicos encontrados em escavações arqueológicas é um auxiliar importante na determinação da origem desses mesmos fragmentos. Com efeito, comparando a análise química completa dos fragmentos cerâmicos com as análises de cerâmicas etnográficas e, eventualmente, de argilas, de proveniência bem conhecida, é possível estimar a probabilidade de um dado fragmento (ou grupo de fragmentos) ser de uma proveniência determinada. Essa comparação é efectuada por recurso a ferramentas estatísticas modernas, de elevada robustez, e aproveitando a enorme potencialidade de cálculo disponibilizada pelos meios informáticos actuais, cada vez mais potentes e rápidos.

Neste trabalho apresenta-se a metodologia química e estatística que permite identificar a origem dos fragmentos cerâmicos, indicando-se, a título de ilustração, a aplicação desta metodologia aos fragmentos arqueológicos de louça preta encontrados na intervenção arqueológica realizada no Mosteiro de S. Martinho de Tibães, no concelho de Braga.

## **METODOLOGIA ANALÍTICA**

A análise química de fragmentos cerâmicos e de argilas é efectuada por espectrometria de fluorescência de raios X, no Laboratório de Análises Químicas da TecMinho, em Guimarães. Para permitir a fidelidade da comparação de composições químicas (parâmetro fundamental para a correcta determinação de proveniências), as amostras têm de ser cuidadosamente preparadas por forma a obter:

- homogeneidade de composição química
- homogeneidade granulométrica
- isenção de contaminantes (vidrado e pinturas, por exemplo)
- idênticas dimensões das amostras, implicando idênticas condições de medida.

A metodologia analítica implica a preparação das amostras de acordo com a seguinte sequência:

- limpeza da amostra
- secagem a 110 C durante 24 horas
- moagem
- prensagem de um disco
- análise química.

A limpeza das amostras é feita manualmente e, por vezes, com ultrassons. No caso de amostras revestidas (engobe, vidrado, etc.), procede-se primeiro à remoção do revestimento por meios mecânicos, por forma a minorar o efeito contaminante do revestimento sobre a correcta determinação da composição química da pasta. Com a secagem a 110 C visa-se eliminar a humidade contida nas amostras. A moagem visa promover um estado superficial da amostra a analisar, tão regular quanto possível, por forma a minorar o efeito que a morfologia da superfície possa ter sobre o resultado analítico a obter. A prensagem de um disco com espessura de 4 mm (mais ou menos 0,2 mm) permite preparar a amostra para a análise espectrométrica.

A análise propriamente dita é efectuada com um programa analítico especialmente desenvolvido para o efeito, e que permite detectar e quantificar os seguintes elementos químicos: Na, K, Mg, Al, Si, S, Cl, P, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Pb, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Sn, Cs, Ba, Th, La, Ce, Sb, Au e Ag. Os cristais detectores empregues são o LiF220, o Pe, o Ge e o TLAP. A obtenção quantitativa do teor de cada um destes elementos é feita por calibração com padrões certificados e padrões compostos no laboratório, pelo método de adição ao padrão.

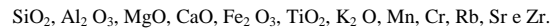
Na maior parte das argilas e fragmentos cerâmicos, a presença de grande parte daqueles elementos é, todavia, vestigial. Deste modo, muitas das vezes, a leitura obtida encontra-se abaixo do limite de quantificação do método, o qual, dependendo do elemento em causa, se situa na ordem de algumas dezenas de p.p.m. (partes por milhão). Por este motivo, para estes elementos, a análise realizada é apenas qualitativa.

Elementos químicos existem que podem provir de contaminações das amostras, particularmente no caso de amostras arqueológicas e etnográficas. Tal é o caso dos elementos seguintes:

- Sódio (Na): é um elemento sempre presente nas argilas e cerâmicas. Contudo, pode ter origem em contaminações das amostras com sal da cozinha (cloreto de sódio). Com efeito, algumas amostras etnográficas, de uso vulgar como louça de cozinha, apresentam valores “estranhos” de teores de sódio e de cloro, indiciando contaminação com sal;
- Cloro (Cl): é um elemento raro nas argilas e cerâmicas. A sua presença indicia contaminação, tanto mais que o cloreto de sódio, sendo volátil acima dos 700 C, se estivesse presente nas argilas, ter-se-ia evaporado durante a cozedura das peças;
- Enxofre (S): algumas amostras etnográficas e arqueológicas apresentam teores aberrantes de enxofre. Não é de excluir a hipótese de contaminação durante o uso;
- Fósforo (P): é um elemento presente habitualmente nas argilas. Contudo, contaminações com fosfatos derivados da adubação de terras ou da presença próxima de cadáveres, no caso de amostras arqueológicas, podem conduzir a teores neste elemento, anormalmente elevados;
- Chumbo (Pb), estanho (Sn), antimónio (Sb) e zinco (Zn): embora elementos sempre presentes nas argilas em teores de alguns p.p.m. (no caso do zinco frequentemente acima da centena de p.p.m.), a sua presença pode ter origem em revestimentos vidrados das cerâmicas. Com efeito, em amostras vidradas, mesmo após cuidadosa remoção da película, os teores de pelo menos um daqueles elementos apresentam valores anormalmente elevados. No caso do zinco, esse efeito é menos nítido. Contudo, verifica-se uma correlação significativa entre os teores de Zn e de Pb, no conjunto de amostras até hoje analisadas pelo Laboratório de Análises Químicas da TecMinho. Tal leva a admitir que parte do zinco possa ter origem no revestimento vidrado;
- Cobre (Cu): é um elemento que está presente nas argilas em teores que ultrapassam, com frequência, a centena de p.p.m.. Todavia, há amostras em que os teores são aberrantes. Todas essas amostras são, ou etnográficas ou arqueológicas, o que pressupõe poder haver contaminação com este elemento (sulfato de cobre, por exemplo).

A análise do elemento bário (Ba), sempre presente nas argilas e, conseqüentemente, também nas produções cerâmicas, é realizada com uma muito elevada tensão (90 KV) por ser um elemento de elevado peso atómico. Nestas condições analíticas, a espessura da amostra afigura-se como importante para a qualidade do resultado. Pela nossa experiência, verifica-se que, para espessuras superiores a 3 mm o resultado não é afectado pela espessura da pastilha. Contudo, para espessuras inferiores àquele valor, a medição do elemento bário vem afectada, por defeito. Ora, como nas amostras arqueológicas, algumas vezes, a quantidade de material disponível é muito pequena, não permitindo atingir aquela espessura mínima de 3 mm, opta-se por não considerar o elemento bário, para efeitos do tratamento estatístico dos resultados e subsequente estimativa de proveniência.

Tendo em conta os aspectos atrás assinalados, a comparação de composições químicas é efectuada sobre os 12 constituintes seguintes, após recalculer a composição, de forma a que esses 12 constituintes representem 100 % da massa da amostra:



A presença de ferro é quantificada na forma do óxido de ferro trivalente (a forma mais oxidada deste elemento).

O facto de se recalculer a composição química para uma nova base de 100 % em peso é um aspecto muito importante da metodologia apontada. Com efeito, só deste modo, é possível eliminar, de forma muito significativa, o efeito de distorção que diferentes valores de perda ao rubro (entre argilas e materiais já cozidos, por exemplo) e diferentes graus de contaminação, no caso de amostras etnográficas ou arqueológicas, apresentam sobre a composição química.

### **METODOLOGIA ESTATÍSTICA**

A metodologia estatística (Castro 1997) é feita de acordo com os seguintes passos:

a) Análise exploratória de dados

Tem por objectivo verificar a dispersão dos resultados e, principalmente, verificar se essa dispersão segue uma distribuição normal (teste de Kolgomorov-Smirnov).

b) Transformação de variáveis

Esta operação matemática consiste em transformar o resultado analítico para cada constituinte, num valor Z (variável reduzida) resultante da seguinte transformação matemática:

$$Z_i = (C_i - \bar{C}_i) / \sigma_i$$

em que:

$C_i$  é a concentração no elemento i,  $\bar{C}_i$  é a concentração média do elemento i na totalidade das amostras constantes da base de dados disponível no laboratório (mais de 600 resultados) e  $\sigma_i$  é o desvio padrão das concentrações do elemento i na totalidade daquelas amostras.

A transformação de variáveis permite obter um conjunto de valores com média nula e desvio padrão unitário, facilitando a análise de resultados subsequente.

c) Cálculo das distâncias euclidianas

A distância euclidiana entre duas composições químicas permite verificar até que ponto as duas composições químicas são similares ou distintas. Tendo em conta que as distâncias euclidianas entre amostras recolhidas aleatoriamente segundo um modelo gaussiano, segue uma distribuição conhecida, é possível calcular o valor da distância euclidiana correspondente a um determinado grau de probabilidade. Esta técnica permite fazer uma primeira triagem entre amostras ou grupos de amostras.

d) Criação de grupos

A criação de grupos de amostras é efectuada pelo método do “vizinho mais próximo”, isto é, tomam-se em primeiro lugar as duas amostras com distâncias euclidianas mais baixas (as mais próximas, ou seja, mais parecidas), formando um primeiro núcleo com estas duas amostras. A este núcleo vão-se agregando sucessivamente novas amostras, pelo mesmo método, criando assim novos valores médios e novos desvios padrões para os diversos elementos analisados.

O critério de pertença ou não a um determinado grupo presidirá à decisão de alargar ou não um núcleo de grupo pré-formado. Esse critério é baseado na técnica de análise de variância a seguir descrita.

e) Análise de variância

A análise da variância inter-grupo permite verificar se uma determinada composição química pode pertencer (com um determinado grau de probabilidade) a esse grupo, ou não. Tal é efectuado recorrendo à estatística de Hotelling, calculando-se o valor F (da distribuição F de Snédecor) correspondente ao teste de hipóteses efectuado (pertencer ao grupo).

Esta técnica permite alargar grupos, desde que a probabilidade de uma nova amostra pertencer ao grupo seja superior a um determinado valor por nós estabelecido (no presente caso, utilizou-se sempre o nível de probabilidade de 95%). Permite, de igual modo, verificar a probabilidade de que uma amostra de

proveniência desconhecida, pertença a um determinado grupo de amostras de proveniência bem conhecida, sendo pois um auxiliar precioso na determinação da proveniência de fragmentos cerâmicos arqueológicos.

#### DETERMINAÇÃO DE ORIGEM DAS CERÂMICAS ARQUEOLÓGICAS ENCONTRADAS NO MOSTEIRO DE S. MARTINHO DE TIBÃES

Dos fragmentos cerâmicos encontrados nas escavações realizadas no Mosteiro de S. Martinho de Tibães, dirigidas pelo Dr. Luís Fontes da Unidade de Arqueologia da Universidade do Minho, analisaram-se 25 amostras, exclusivamente de louça preta (Fontes 1995). Os resultados obtidos permitem formar 3 grupos, representativos respectivamente de 8, 48 e 44% dos fragmentos encontrados. O quadro seguinte apresenta as características químicas dos três grupos.

Quadro I

Constituinte	Tibães I	Tibães II	Tibães III
SiO <sub>2</sub> (%)	71.9	63.4	68.1
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	14.9	24.4	18.3
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	4.0	6.5	6.7
K <sub>2</sub> O (%)	3.8	2.9	3.1
MgO (%)	1.5	1.1	1.2
CaO (%)	1.6	0.35	0.76
TiO <sub>2</sub> (%)	0.67	1.1	1.2
Mn (ppm)	640	380	430
Rb (ppm)	440	390	310
Sr (ppm)	210	140	200
Zr (ppm)	330	260	320
Cr (ppm)	130	80	180

Este agrupamento representa uma divisão de detalhe, em relação a estudo anterior (Fontes, 1995), pois subdivide o anterior grupo II (representativo de 92% dos fragmentos encontrados) em dois novos sub-grupos. Destes dois grupos, o grupo Tibães II (que representa 48 % dos fragmentos) apresenta composição química que se assemelha ao grupo produtor de Prado (Castro 1997a). Contudo, apenas 4 dos 10 fragmentos analisados (representativos de 31 % do total de fragmentos), apresentam individualmente composição

química com probabilidade superior a 50% de serem daquela origem. Se excluirmos desta análise o elemento ferro, o número de amostras que tem origem em Prado sobe para 6, representando 36 % do total de fragmentos encontrados. Dos fragmentos de composição química com origem provável em Prado, só um (representativo de 2 % dos fragmentos) é significativamente parecido com o grupo Prado I (com 95% de probabilidade).

Quando comparado o grupo Tibães II com os grupos Prado (todas as amostras) e Prado I (Castro, 1997a), as probabilidades de pertença a cada um dos grupos sobem para + de 99% e + de 95% respectivamente. Tal evidencia que a dispersão interna observada no grupo Tibães II não é suficiente para o tornar significativamente distinto dos grupos Prado (todas as amostras) e Prado I. Deste modo, podemos concluir, com forte segurança, que o grupo Tibães II é significativamente semelhante ao grupo Prado I (amostras etnográficas).

Do grupo Tibães III (representativo de 44 % dos fragmentos encontrados), 2 amostras têm composição química semelhante à composição de Prado: uma (representando 2 % dos fragmentos) muito idêntica a Prado II (Castro 1997a) e outra (representando 10 % dos fragmentos) muito idêntica a Prado III (Castro 1997a).

O grupo Tibães I, representativo de 8 % dos fragmentos encontrados naquele Mosteiro, tem composição química muito diferente de qualquer dos outros dois grupos. Todavia, do conjunto de centros produtores até hoje por nós estudado, não há nenhum cuja composição se ajuste à deste grupo, o que torna inviável, com base nos dados disponíveis de momento, a tentativa de determinação de proveniência.

Como corolário do estudo efectuado pode-se considerar que cerca de 48 % dos fragmentos arqueológicos encontrados em Tibães apresentam forte probabilidade de terem sido fabricados em Prado (ou com barros daquela região). Assinale-se ainda, que a maior parte desses fragmentos apresentam fortes similitudes químicas com as amostras etnográficas fabricadas em Prado desde finais do séc. XIX, enquanto, uma menor quantidade de fragmentos (12 %) é similar aos barros actualmente empregues no fabrico de tijolo e de telha. Quanto aos restantes 40 % dos fragmentos, é impossível, com os dados actualmente disponíveis, avançar com a estimativa segura de proveniência.

#### **REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

**Castro 1997** Fernando Castro ; Pedro Oliveira; Isabel Maria Fernandes – *Development of a methodology for the estimation of the provenance of archeological ceramics* in “Medieval Europe Brugge 1997”, Vol. 10, Zellik, Guy De Boe & Frans Verhaeghe, 199, p. 123-125.

**Castro 1997a** Fernando Castro - *Análise química de argilas e amostras etnográficas da região de Barcelos/Vila Verde*, Olaria, nº 2, 1997

**Fontes, 1995** Luís Fontes; Isabel Maria Fernandes; Fernando Castro – *As produções cerâmicas negras provenientes das escavações arqueológicas do Mosteiro de S. Martinho de Tibães*. Braga, II Jornadas de Cerâmica Medieval e Pós-medieval, Tondela, 1995 (no prelo).

#### **AGRADECIMENTOS**

O autor agradece à JNICT o financiamento deste trabalho, por intermédio do projecto PROCEN – *As produções cerâmicas do Norte*, da Universidade do Minho. Não pode deixar ainda de agradecer a colaboração dos técnicos Dr<sup>a</sup> Lúcia Guise, Leonor Carneiro e Miguel Abreu, todos da TecMinho, pelo apoio laboratorial, assim como ao Prof. Pedro Oliveira da Universidade do Minho, pelo apoio no âmbito do tratamento estatístico de dados.