

FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X APLICADA A AMOSTRAS ARQUEOLÓGICAS

*Richard Maximiliano da Cunha e Silva**
*Virgílio Franco do Nascimento Filho**
*Carlos Roberto Appoloni***
*Carlos Alberto Perez****

SILVA, R.M.C; NASCIMENTO FILHO, V.F.; APPOLONI, C.R.; PEREZ, C.A. Fluorescência de Raios X aplicada a amostras arqueológicas. *Rev. do Museu de Arqueologia e Etnologia*, São Paulo, 15-16: 371-382, 2005-2006.

RESUMO: Com o intuito de se determinar a composição química elementar de amostras arqueológicas e de cerâmicas fabricadas, o presente trabalho utilizou as técnicas de fluorescência de raios X. Foram usadas três técnicas analíticas: (i) fluorescência de raios X dispersiva em energia (EDXRF) convencional, (ii) microfluorescência de raios X (μ -XRF) com fonte de luz Síncrotron e (iii) microscopia eletrônica de varredura acoplada com fluorescência de raios X dispersiva (SEM/EDS). A partir das concentrações químicas dos elementos presentes nas amostras de fragmentos arqueológicos, foi realizada uma análise de agrupamento e com isso um estudo de identificação de procedência das cerâmicas arqueológicas.

UNITERMOS: Fluorescência de raios X – Cerâmicas arqueológicas – Determinação química.

Introdução

Tradicionalmente, a produção da cerâmica entre os povos indígenas que vivem no Brasil é totalmente manual, sem a utilização do torno de oleiro. Pouco se sabe a respeito das tribos

indígenas brasileiras em relação às fontes de argilas utilizadas na fabricação de materiais cerâmicos, e esse tipo de informação contribui para o entendimento e enriquecimento da cultura indígena.

O objetivo principal do trabalho foi a determinação da concentração química elementar de amostras de cerâmica arqueológica e amostras de cerâmica fabricada de fontes de argila aplicando-se as técnicas de fluorescência de raios X convencional (EDXRF), microfluorescência de raios X (μ -XRF) e a microscopia eletrônica de varredura acoplada com fluorescência de raios X dispersiva (SEM/EDS).

Com a técnica de SEM/EDS realizaram-se análises investigativas com as imagens geradas no SEM e obteve-se a composição química majoritária da matriz da amostra no EDS, para o cálculo do

(*) Laboratório de Instrumentação Nuclear. Centro de Energia Nuclear na Agricultura da Universidade de São Paulo. Richard Maximiliano da Cunha e Silva maxcunha@yahoo.com; Virgílio Franco do Nascimento Filho, virgilio@cena.usp.br.

(**) Laboratório de Física Nuclear Aplicada, Departamento de Física, Centro de Ciências Exatas da Universidade Estadual de Londrina, appoloni@uel.br

(***) Laboratório Nacional de Luz Síncrotron – LNLS, Campinas – São Paulo. Perez@lnls.br.

fator de absorção (A). Na técnica de μ -XRF, a principal informação obtida foi a distribuição química do elemento na amostra e na EDXRF as concentrações químicas, utilizando-as na análise de agrupamento no intuito de identificar a procedência das amostras arqueológicas das tradições Tupi-guarani, Assurini e Xikrin (Figueroa *et al.* 1995; Garcia-Heras *et al.* 2001).

Experimental

Amostras

As amostras utilizadas foram fragmentos de cerâmicas indígenas da região de Londrina, norte do Paraná, e da região do sul do Pará. As cerâmicas da região de Londrina pertencem ao acervo do Museu Histórico “Padre Carlos Weiss”, da Universidade Estadual de Londrina e provavelmente são da tradição Tupi-guarani, enquanto que as do Sul do Pará pertencem a duas tradições: Xikrin e Assurini. A Tabela 1 mostra algumas características dos fragmentos estudados (Cunha e Silva 1997; Appoloni *et al.* 1997), e a Figura 1 mostra a fotografia dos fragmentos cerâmicos arqueológicos.

Com o intuito de localizar possíveis fontes de argilas utilizadas pelos indígenas, fabricaram-se três amostras de cerâmicas: amostra código 1, argila

coletada na Fazenda Santa Dalmácia, cidade de Cambé, norte do Paraná, amostra código 2, coletada na cidade de Sapopema, 25 km do Rio Tibagi, norte do Paraná, e amostra código 3, coletada junto à represa de Teodoro Sampaio, região sul do estado de São Paulo, divisa com o estado do Paraná. Os pontos de coleta foram definidos segundo as fontes utilizadas atualmente pelas olarias da região de Londrina.

As amostras de referência certificadas monoelementares de filme fino da MicroMatter foram utilizadas nas quantificações, juntamente com os materiais de referência certificados adquiridos do Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo (amostras de referência certificada números 32-argila plástica e 28-argila Pará), uma amostra de referência certificada pela Agência Internacional de Energia Atômica (solo Soil-7), e uma amostra de referência certificada pela MINTEK (cerâmica - SARM-69).

Análise por SEM/EDS

Para análises por SEM/EDS foi utilizado o SEM marca JEOL, modelo 5600LV, EDS marca Noran, modelo Voyager, disponível no NUPEGEL/campus Luiz de Queiroz/USP. Das trinta amostras de fragmentos cerâmicos utilizadas neste trabalho, onze fragmentos cerâmicos (116e, 146, 151, 30,

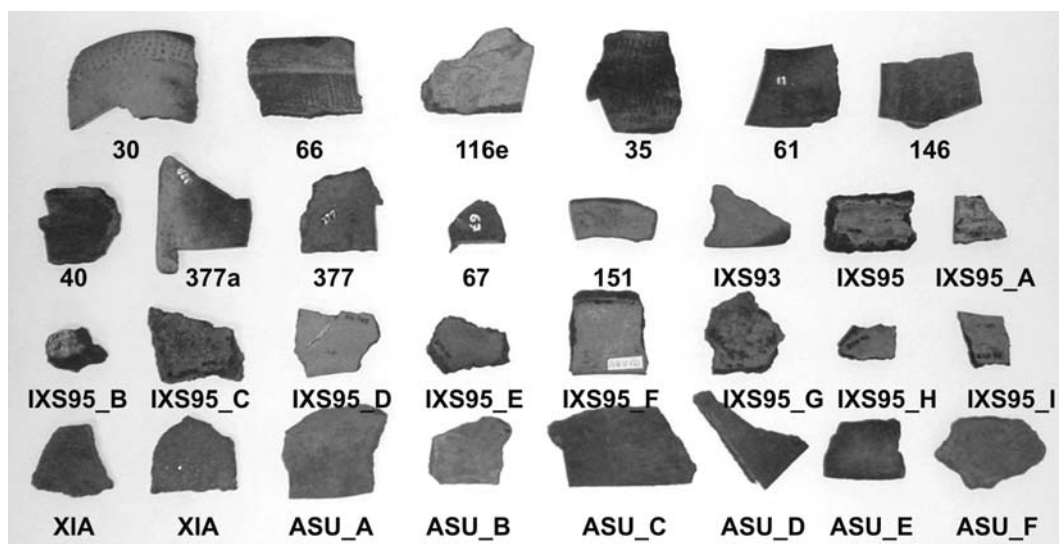


Fig. 1 – Fotografia dos fragmentos cerâmicos arqueológicos (ver descrição na Tabela 1).

TABELA 1

Caracterização dos fragmentos cerâmicos arqueológicos (Cunha e Silva 1997; Appoloni 2001)

Código do fragmento	Região onde foi encontrado	Decoração plástica
116e	Faz. Nossa Senhora das Graças, distrito Guaravera/Londrina	engobo entalhado, pintado interna e externamente de ocre
146	Desconhecida	engobo polido, pintado de vermelho internamente e ocre claro externamente
151	Desconhecida	sem decoração
30	Desconhecida	corrugado-ungulado
35	Cidade de Assai	corrugado-ungulado
377a	Desconhecida	pintado externamente de ocre claro e internamente de vermelho
377	Desconhecida	sem decoração
40	Desconhecida	sem decoração
61	Antiga Faz. Lupi, próximo do rio Tibagi, 10/08/70	escovado
66	Desconhecida	
67	Desconhecida	raspado
IXS93	Faz. Sta Dalmácia Cambé/PR 1990	sem decoração
IXS95	Faz. Sta Dalmácia Cambé/PR 1990	pintado internamente de vermelho e externamente de ocre claro
IXS95_A	Faz. Sta Dalmácia Cambé/PR 1990	pintado internamente de vermelho
IXS95_B	Faz. Sta Dalmácia Cambé/PR 1990	sem decoração
IXS95_C	Faz. Sta Dalmácia Cambé/PR 1990	pintado internamente de vermelho
IXS95_D	Faz. Sta Dalmácia Cambé/PR 1990	sem decoração
IXS95_E	Faz. Sta Dalmácia Cambé/PR 1990	sem decoração
IXS95_F	Faz. Sta Dalmácia Cambé/PR 1990	pintado internamente de vermelho
IXS95_G	Faz. Sta Dalmácia Cambé/PR 1990	sem decoração
IXS95_H	Faz. Sta Dalmácia Cambé/PR 1990	pintado internamente de vermelho
IXS95_I	Faz. Sta Dalmácia Cambé/PR 1990	sem decoração
XIA	Aldeia Xikrin – Sul do Pará	sem decoração
XIB	Aldeia Xikrin – Sul do Pará	sem decoração
ASU_A	Aldeia Asurini (Xingú) - Pará	sem decoração
ASU_B	Aldeia Asurini (Xingú) - Pará	sem decoração
ASU_C	Aldeia Asurini (Xingú) - Pará	sem decoração
ASU_D	Aldeia Asurini (Xingú) - Pará	sem decoração
ASU_E	Aldeia Asurini (Xingú) - Pará	sem decoração
ASU_F	Aldeia Asurini (Xingú) - Pará	sem decoração

35, 377a, 377, 40, 61, 66 e 67) e uma amostra de cerâmica produzida em laboratório (amostra 2 - Sapopema) foram laminados para utilização no SEM/EDS.

Análise por μ -XRF

Na linha de fluorescência de raios X por dispersão em energia (EDXRF) do Laboratório

Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), centro de pesquisa operado pela Associação Brasileira de Tecnologia de Luz Síncrotron (ABTLuS) - CNPq/MCT, foi implantado um arranjo de microfluorescência de raios X (μ -XRF). A energia de trabalho foram raios X polienergético, de 2 a 30 keV, predominando 4 keV, capilar de quartzo, geometria cônica; com diâmetro de 20 μ m no feixe de saída, detector semicondutor de HPGe, marca Canberra, modelo 7905-WR/S, com janela de berílio de 25 μ m;

sistema de aquisição de dados baseado em analisador de pulsos multicanal, marca ORTEC, modelo AccuSpec-B (Perez *et al.* 1999). As amostras foram as mesmas utilizadas na SEM/EDS.

Análise por EDXRF

O equipamento de fluorescência de raios X convencional de EDXRF utilizado no Laboratório de Instrumentação Nuclear (LIN/CENA) é constituído por: tubo de raios X, Philips, modelo PW 2215/20, com alvo de Mo e filtro de Zr; energia de excitação: raio X Mo-Ka, 17,44 keV (monoenergética), detector semiconductor de Si(Li), marca Ortec, modelo SL 80175, com 80 mm² de área ativa, 175 eV de resolução e sistema de aquisição de dados, baseado em analisador de pulsos multicanal, Canberra, modelo Inspector, com o programa Genie 2000. A Tabela 1 mostra as amostras analisadas.

Resultados e Discussão

O sistema de SEM/EDS, baseando-se nas intensidades dos raios X característicos, calculou de modo semiquantitativo as concentrações dos elementos componentes da amostra (na forma de óxidos, normalizando ao valor de 100 %). Estas concentrações estão mostradas na Tabela 2, notando um alto teor de SiO₂ e Al₂O₃, indicando a presença de quartzo e tipos de argila. A análise mineralógica realizada por meio de difratometria de raios X, mostrou somente o quartzo como estrutura cristalina nas cerâmicas; deve ser salientado que tipos de argilas não foram detecta-

das devido ao rompimento da estrutura cristalina no tratamento de queima (da ordem 700°C) das cerâmicas.

Os valores de concentrações obtidas por SEM/EDS foram de grande importância como ponto de partida para o cálculo dos fatores de absorção dos raios X característicos dos elementos de interesse (sub-rotina do pacote computacional QXAS) utilizados na quantificação das concentrações químicas por EDXRF e μ -XRF.

As amostras utilizadas na μ -XRF foram as mesmas amostras laminadas utilizadas na técnica de SEM/EDS. A varredura realizada nas amostras foi com passo de 20 μ m, numa área de 0,20 por 0,36 mm pertencente à interface da pasta cerâmica de cor escura na parte interna e cor clara na parte externa da cerâmica.

A distribuição química da amostra 35 é mostrada nas Figuras 2, 3, 4 e 5 para os elementos K, Ca, Ti, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn e Rb. Os mapeamentos químicos realizados nas amostras, mostram intensidades relativas dos elementos K, Ca, Ti, Cr, Fe e Zn maiores na parte externa da pasta cerâmica (parte clara) em relação à externa (parte escura), enquanto para o Ni ocorreu o inverso. Isto poderia ser devido ao tratamento dado às cerâmicas pelos índios, como as pinturas realizadas.

Os trinta fragmentos cerâmicos mostrados na Tabela 1 e três amostras de cerâmica produzidas em laboratório foram irradiadas no sistema de EDXRF convencional. As três amostras foram classificadas em amostra de código 1: Fazenda Santa Dalmácia (Cambé, PR), código 2: cidade de Sapopema, PR (25 km do rio Tibagi) e código 3: represa de Teodoro Sampaio, PR.

TABELA 2

Valores da composição das lâminas dos fragmentos cerâmicos

Fórmula do composto	Código do fragmento/composição (%)											
	146	35	151	16E	30	377	377a	40	61	66	67	2
Na ₂ O	0,23	0,46	0,85	3,68	0,34	0,78	0,44	1,45	0,25	2,05	0,12	0,26
MgO	0,41	0,91	0,59	3,29	0,28	0,37	0,34	0,59	0,29	0,90	1,35	0,34
Al ₂ O ₃	21,2	31,5	27,5	11,7	21,4	27,1	25,9	20,8	28,3	29,3	28,2	19,8
SiO ₂	65,9	62,5	67,1	75,5	55,9	44,4	50,2	71,8	56,0	62,7	60,9	73,1
K ₂ O	1,49	1,89	0,80	0,97	0,54	1,09	1,09	1,37	0,77	0,89	0,97	1,13
CaO	2,86	1,15	0,50	4,05	0,72	2,14	0,35	1,90	1,09	0,93	1,64	1,20
TiO ₂	3,30	1,26	1,47	0,62	5,34	5,58	3,25	1,55	9,25	1,49	2,41	1,64
Fe ₂ O ₃	4,55	0,39	0,67	0,19	14,42	18,52	18,3	0,51	3,99	1,72	4,38	2,54

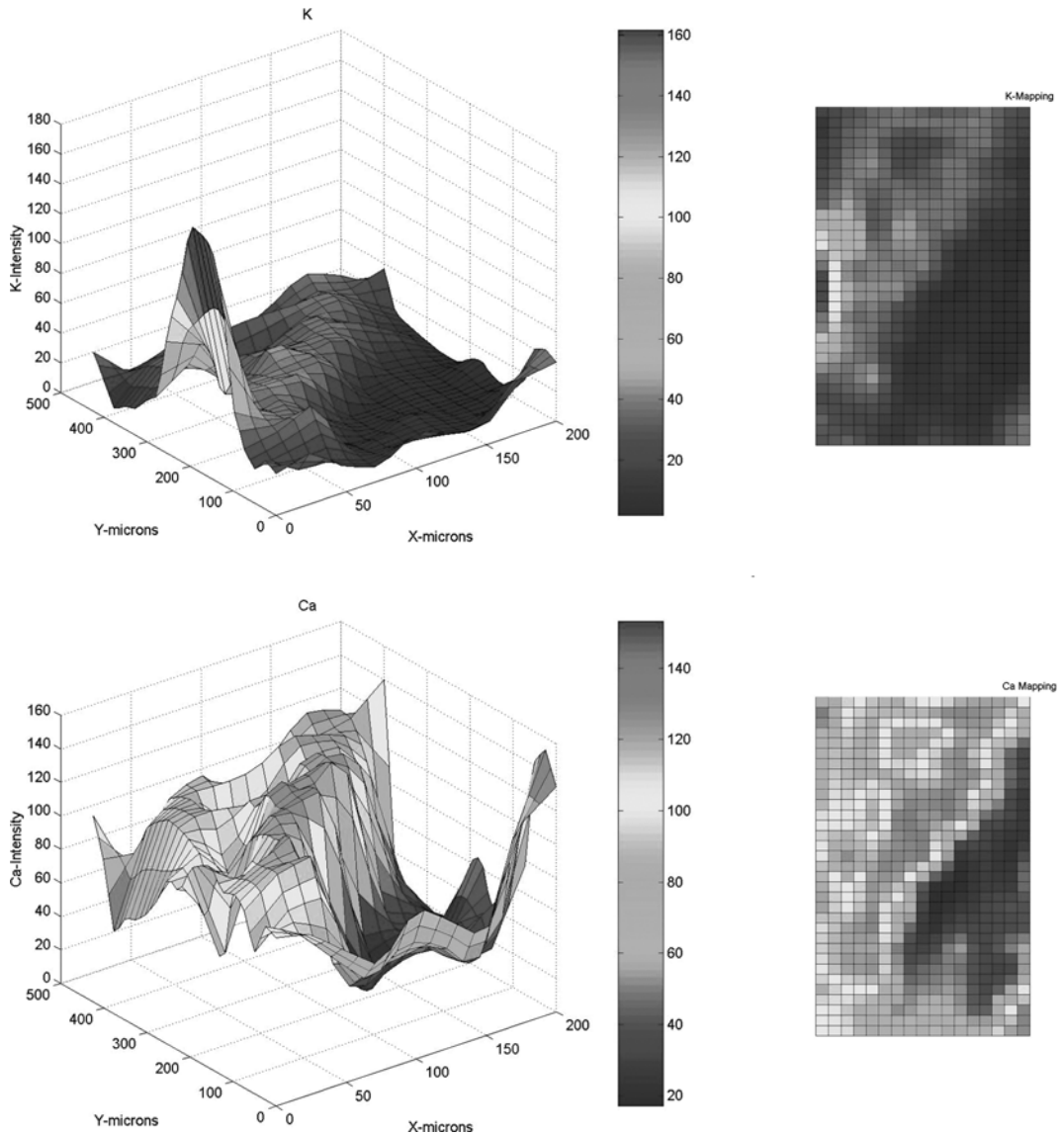


Fig. 2 – Mapeamento dos elementos químicos K e Ca na amostra 35.

Para o cálculo da sensibilidade elemental foram analisadas as amostras de referência certificadas da MicroMatter e para a validação da metodologia as quatro amostras de referência certificadas: amostras de argila plástica e argila Pará, amostra de solo Soil-7 e amostra SARM-69. Os espectros obtidos foram interpretados pelo aplicativo AXIL, estimando-se as intensidades dos raios X característicos para os elementos K, Ca, Ti, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Rb e Sr.

A Figura 6 mostra a sensibilidade elemental e os desvios na medida determinada utilizando três repetições das amostras de referência certificadas. A Tabela 3 mostra os valores das concentrações nas amostras de referência certificadas argila Pará, argila plástica, Soil-7 e SARM-69, e os valores medidos, juntamente com o intervalo de confiança ao nível de 95%. A Tabela 4 mostra os valores das concentrações, desvio padrão e coeficiente de variação (CV %) das amostras produzidas em

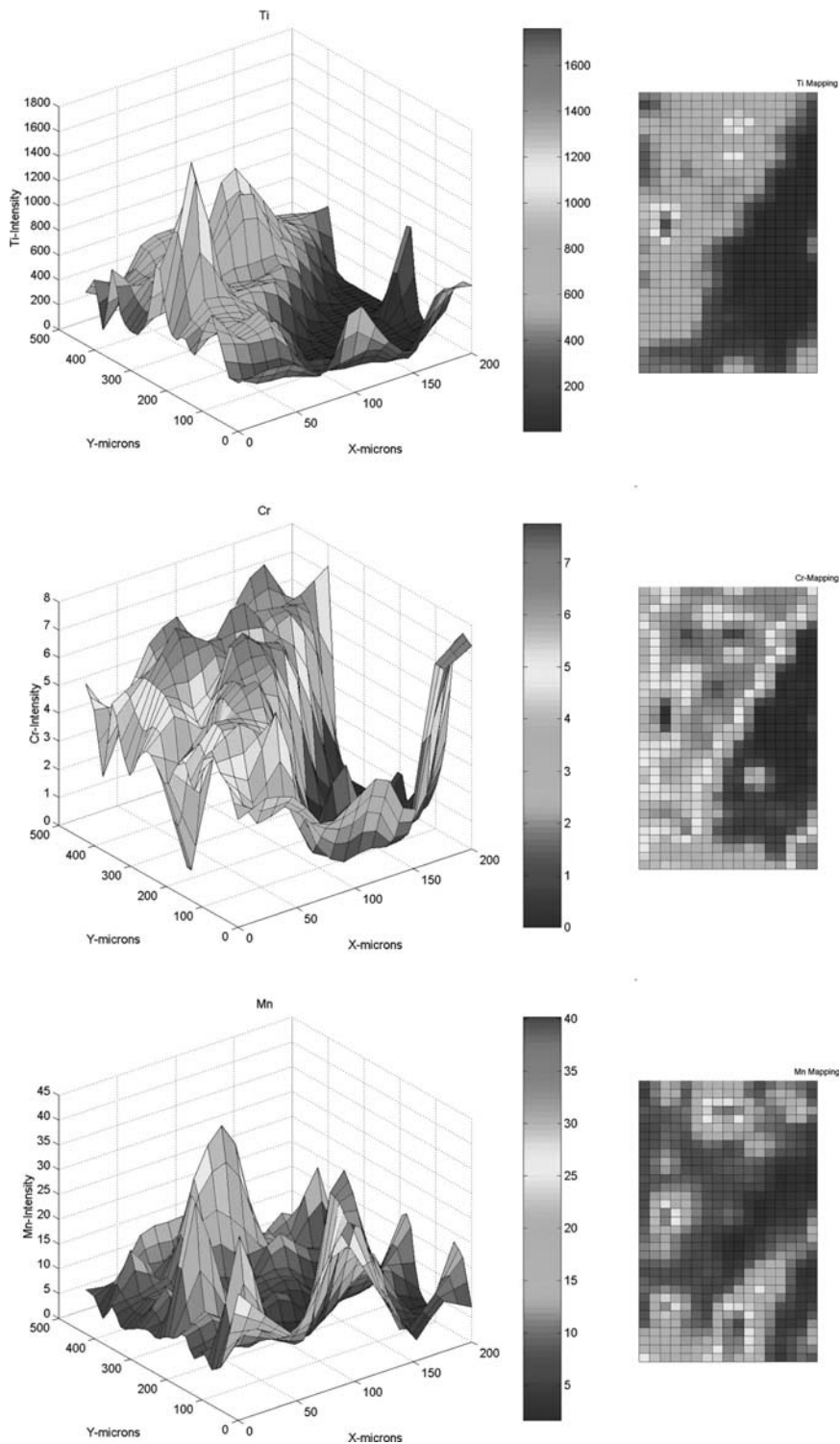


Fig. 3 – Mapeamento dos elementos químicos Ti, Cr e Mn na amostra 35.

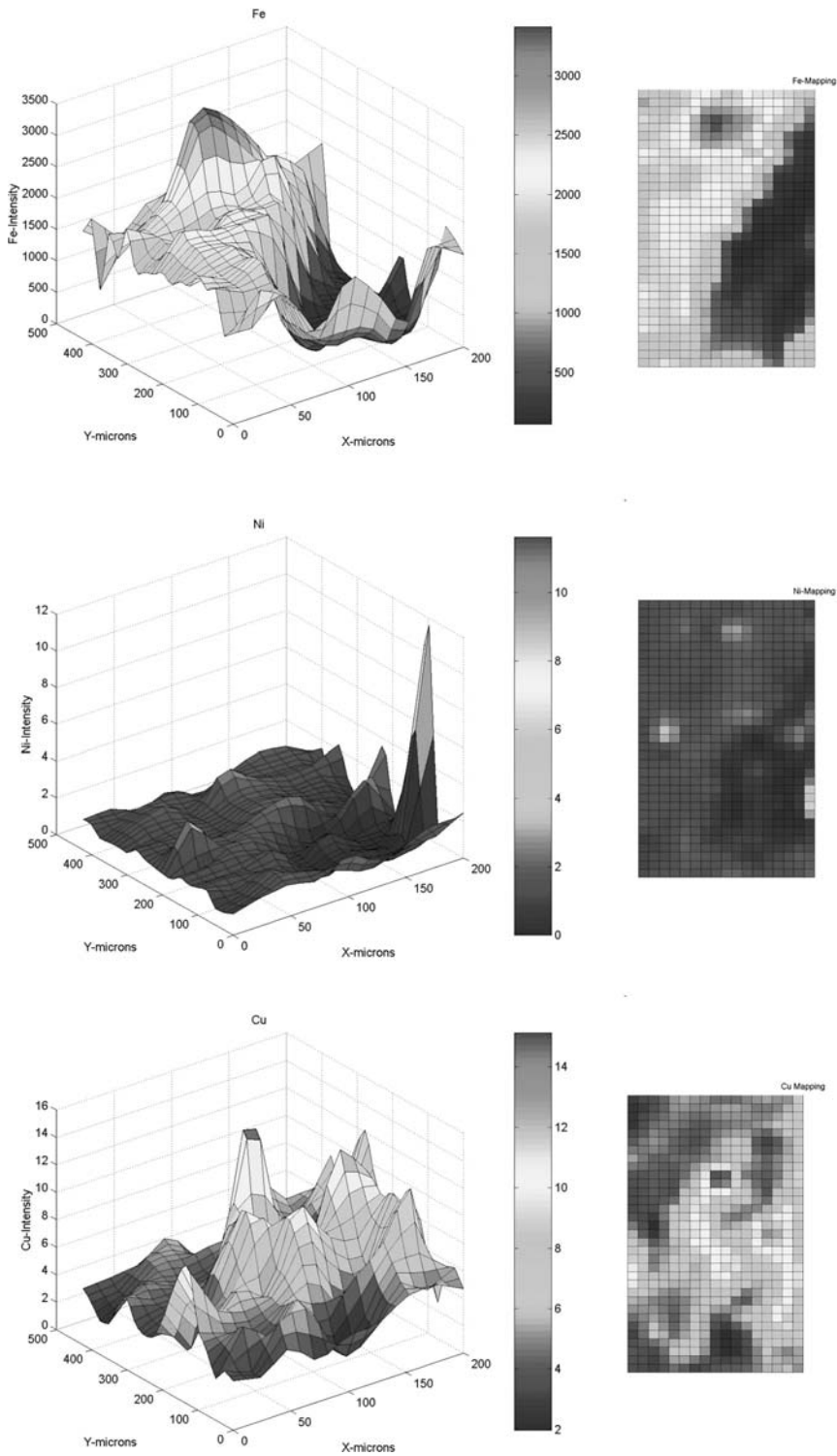


Fig. 4 – Mapeamento dos elementos químicos Fe, Ni e Cu na amostra 35.

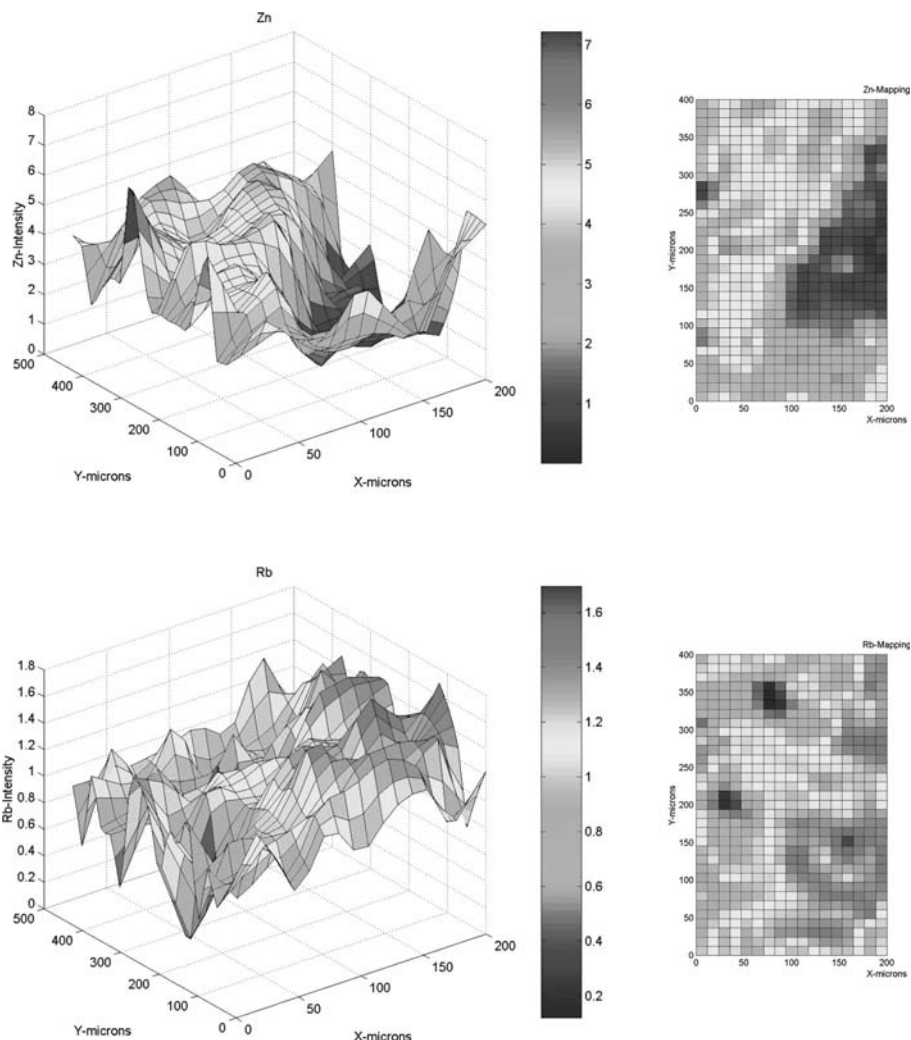


Fig. 5 – Mapeamento dos elementos químicos Zn e Rb na amostra 35.

laboratório 1, 2 e 3. A Tabela 5 os valores das concentrações dos fragmentos cerâmicos.

A Tabela 6 mostra os valores do limite de detecção para os elementos químicos do $_{19}\text{K}$ ao $_{38}\text{Sr}$ das amostras de fragmentos cerâmicos, para o tempo de excitação/ detecção de 200 s. Pode-se observar que os valores das concentrações da Tabelas 5 estão bem acima dos limites de detecção da Tabela 6.

Com os valores das concentrações da Tabela 5 realizou-se a análise de *clusters* (programa estatístico SAS), obtendo-se o dendrograma mostrado na Figura 7, na qual observam-se dois grupos: 1 (com dois sub grupos 1A e 1B), e 2 (com dois sub grupos 2A e 2B).

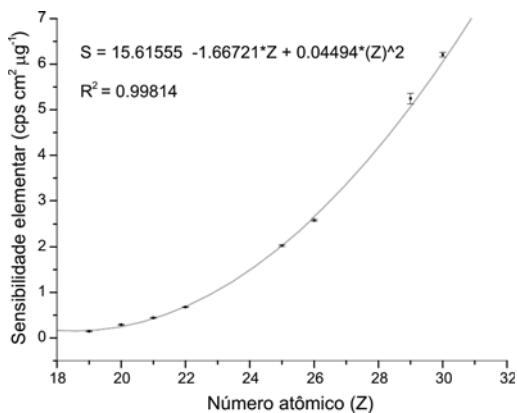


Fig. 6 – Sensibilidade elementar versus número atômico.

TABELA 3

Valores certificados e medidos das concentrações químicas nas amostras de referência certificadas								
Elemento	argila Pará				argila Plástica			
	Valor certificado (%)	Intervalo de confiança	Valor medido (%)	Intervalo de confiança	Valor certificado (%)	Intervalo de confiança	Valor medido (%)	Intervalo de confiança
¹⁹ K					0,66	0,63-0,69	0,64	0,56-0,72
²⁰ Ca	0,064	0,045-0,083	0,080	0,061-0,099	0,12	0,10-0,15	0,10	0,04-0,16
²² Ti	1,22	1,13-1,31	1,29	1,24-1,34	0,89	0,86-0,92	0,90	0,77-1,04
²⁶ Fe	0,58	0,53-0,63	0,56	0,53-0,59	2,42	2,34-2,50	2,45	2,22-2,68

Elemento	Soil-7				SARM-69			
	Valor certificado (%)	Intervalo de confiança	Valor medido (%)	Intervalo de confiança	Valor certificado (%)	Intervalo de confiança	Valor medido (%)	Intervalo de confiança
¹⁹ K	1,21	1,13-1,27	1,26	1,12-1,40	1,63	1,60-1,67	1,50	1,36-1,64
²⁰ Ca	16,3	15,7-17,4	18,9	15,5-22,2	1,69	1,66-1,72	1,60	1,50-1,70
²² Ti	0,30	0,26-0,37	0,30	0,17-0,43	0,47	0,46-0,48	0,44	0,37-0,50
²⁶ Fe	2,57	2,52-2,63	2,69	2,21-3,17	5,0	4,9-5,1	4,89	4,37-5,41

TABELA 4

Concentrações, desvio padrão e coeficiente de variação (CV, %) das amostras código 1, 2 e 3, produzidas em laboratório									
Elemento	código 1			código 2			código 3		
	Valor medido (%)	Desvio padrão (%)	CV (%)	Valor medido (%)	Desvio padrão (%)	CV (%)	Valor medido (%)	Desvio padrão (%)	CV (%)
¹⁹ K (%)	0	—	—	0,33	0,03	8,4	1,00	0,02	2,5
²⁰ Ca (%)	0,18	0,04	22,2	0,011	0,018	161	0,11	0,04	35,7
²² Ti (%)	5,8	0,1	1,7	1,03	0,02	1,76	1,30	0,04	3,0
²⁴ Cr (ppm)	1,1	2,0	173	90	20	22,4	130	90	72,8
²⁵ Mn (ppm)	900	40	5,1	320	10	5,4	970	50	5,6
²⁶ Fe (%)	10,20	0,03	0,3	2,38	0,02	0,9	4,4	0,2	3,7
²⁶ Ni (ppm)	57	4	7,25	9	2	30,5	14,8	0,1	1,0
²⁸ Cu (ppm)	190	10	5,4	30	2	8,5	68	4	5,3
²⁹ Zn (ppm)	49	3	7,1	34	3	11,2	76	5	6,5
³⁰ Rb (ppm)	2,2	0,8	38,4	30,7	0,8	2,7	41	1	3,9
³⁷ Sr (ppm)	10	1	10	11,5	0,6	5,1	22	1	4,5

No dendrograma da Figura 7, obtido para 33 amostras por EDXRF no LIN, pode ser visualizada a separação das amostras provenientes do sul do Pará (codificadas XI e ASU, Tabela 1) como em um único bloco, dentro do sub grupo IAA, não havendo relação direta principalmente com as amostras fontes de argila 1 e 3, e também com a 2, como já era de

se esperar. As amostras 67, 1 e IXSE ficaram isoladas no grupo 2, e como o coeficiente de semelhança possui valor maior que 0,5, pode-se dizer que estas amostras não se assemelham ao restante do conjunto de fragmentos. As amostras 146, 151, IXSF, 30, 35, 377a, 2, 61, IXS9 e IXSI pertencem a um bloco dentro do sub grupo 1A,

TABELA 5

Valores das concentrações químicas nos fragmentos cerâmicos											
Código	¹⁹ K (%)	²⁰ Ca (%)	²² Ti (%)	²⁴ Cr (ppm)	²⁵ Mn (ppm)	²⁶ Fe (%)	²⁸ Ni (ppm)	²⁹ Cu (ppm)	³⁰ Zn (ppm)	³⁷ Rb (ppm)	³⁸ Sr (ppm)
146	0,18	0,71	1,08	113	325	1,62	6	56	44	4	17
151	0,12	0,07	1,07	162	106	1,64	24	59	30	9	3
16E	0,002	0,06	3,01	72	417	2,62	7	88	65	3	3
30	0,20	0	1,04	120	158	1,98	16	71	53	9	7
35	0,08	1,01	1,45	84	294	2,15	14	178	59	6	22
377	0,14	0,18	1,72	180	249	3,51	0	53	31	4	5
377a	0,49	0,08	0,76	87	164	1,75	6	68	31	16	9
40	0,22	0,31	1,17	224	237	2,87	14	70	44	4	8
61	0,12	0,60	1,52	59	264	1,74	5	118	53	5	16
66	0,10	0,56	1,81	98	297	2,51	4	96	37	7	10
67	0,30	0,46	3,05	121	419	5,67	5	116	92	9	10
ASA	0,11	0,10	0,31	185	395	1,68	0	10	32	191	323
ASB	0,91	0,27	0,90	204	443	2,45	3	23	83	71	70
ASC	1,04	1,11	0,64	375	221	5,33	27	18	64	15	99
ASD	0,85	1,15	0,52	398	304	4,39	21	21	47	12	78
ASE	0,65	0,59	0,62	342	834	5,54	11	15	73	25	24
ASF	0,23	0,10	0,40	181	431	2,18	15	12	66	18	11
1	0	0,24	4,62	249	348	7,47	29	135	33	2	8
3	1,02	0,08	1,18	246	523	3,74	11	57	66	33	19
2	0,38	0,09	0,98	151	160	2,04	4	26	27	26	10
IXS3	0,15	0,33	2,15	234	325	3,03	17	167	88	8	9
IXS9	0,66	0,12	0,81	94	138	1,08	22	97	53	17	13
IXSA	0,06	0,17	1,42	190	925	2,74	21	114	61	10	12
IXSB	0,24	0,20	1,96	169	266	2,68	49	141	132	8	11
IXSC	0,02	0,28	1,49	235	305	3,33	17	106	63	9	13
IXSD	0,03	0,04	0,36	66	50	0,48	2	29	12	3	2
IXSE	0,02	0,29	2,29	263	537	1,05	41	122	88	5	11
IXSF	0,01	0,31	1,35	149	755	1,90	24	115	68	12	14
IXSG	0,17	0,07	2,35	253	192	3,57	52	195	71	12	7
IXSH	1,24	0,23	0,81	190	82	2,72	46	141	141	18	16
IXSI	0,82	0,12	0,58	51	141	1,22	31	121	58	20	12
XIA	0,88	0,47	0,23	182	431	1,81	35	48	20	13	28
XIB	0,77	0,71	0,24	489	537	1,71	67	44	33	28	46

enquanto as amostras 377, IXSC, 40, IXSA, 66, IXS3, IXSB, IXSG, IXSH e 3 a outro bloco, dentro do sub grupo 1B. Este posicionamento das amostras fonte 2 e 3 no dendrograma nos leva a inferir que as amostras do sub grupo 1A tem a amostra 2 como fonte de argila, e do sub grupo 1B a amostra 3.

Conclusão

A SEM/EDS mostrou ser uma ferramenta útil na determinação de elementos majoritários e

minoritários presentes em amostras cerâmicas, possibilitando a visualização da distribuição e homogeneidade dos elementos químicos nessas amostras. O inconveniente da técnica é a preparação de amostras em lâminas de vidro, sendo necessário cortar um pedaço do fragmento, danificando a peça original.

A μ -XRF determinou qualitativamente os elementos-traço Ni, Cu, Zn, Rb e Sr, importantes na classificação das amostras em relação a sua origem. A principal conclusão a respeito desta técnica é a possibilidade de se obter a distribuição

TABELA 6

Valores do limite de detecção em concentração (LD) para as amostras de fragmentos cerâmicos

Elemento	LD ($\mu\text{g g}^{-1}$) ^a
¹⁹ K	1,53
²⁰ Ca	1,01
²² Ti	0,38
²⁴ Cr	0,17
²⁵ Mn	0,20
²⁶ Fe	0,088
²⁸ Ni	0,051
²⁹ Cu	0,042
³⁰ Zn	0,036
³⁷ Rb	0,045
³⁸ Sr	0,048

superficial dos elementos, sem a necessidade de vácuo. A preparação de amostras é também trabalhosa (idêntica ao SEM/EDS), pois a superfície necessita ser o mais plana possível, para não haver o contato do capilar com a amostra.

A EDXRF convencional mostrou ser a técnica mais recomendável para este tipo de amostras, pois possibilitou também a determinação dos elementos-traço Ni, Cu, Zn, Rb e Sr, importantes neste tipo de estudo, obtendo-se melhores concordâncias com as concentrações e intervalos de confiança com as amostras de referência certificadas. A metodologia apresentada neste trabalho de pesquisa (EDXRF convencional associada a análise de agrupamento) mostrou ser eficaz na classificação e separação das amostras arqueológicas em relação a sua origem.

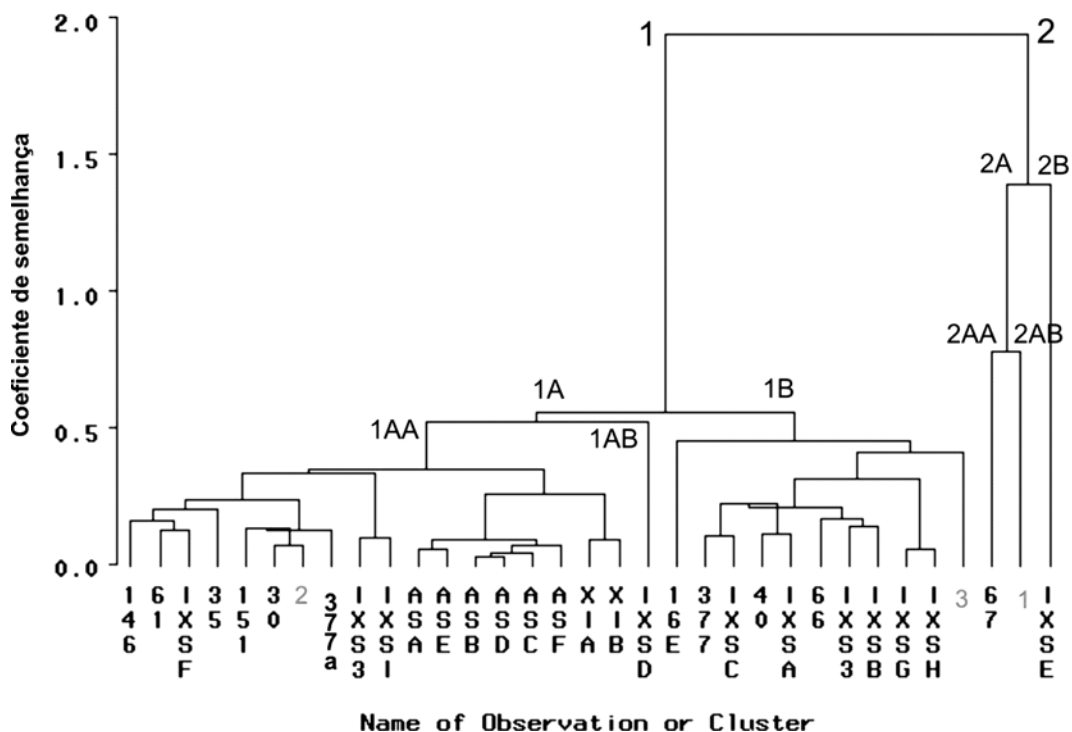


Fig. 7 – Dendrograma com as 33 amostras analisadas pelo método de agrupamento médio, identificando-se duas fontes de argila.

SILVA, R.M.C; NASCIMENTO FILHO, V.F.; APPOLONI, C.R.; PEREZ, C.A. X-ray fluorescence technique applied to archaeological sample. *Rev. do Museu de Arqueologia e Etnologia*, São Paulo, 15-16: 371-382, 2005-2006.

ABSTRACT: The main objective of this study was the chemical determination of elements present in the sample (archaeological fragments), used the X-ray fluorescence techniques. Three analytical techniques were used: (i) conventional energy dispersive X-ray fluorescence (EDXRF), (ii) X-ray microfluorescence (μ -XRF) and (iii) scanning electronic microscopy coupled with energy dispersive X-ray fluorescence (SEM/EDS). Starting from the chemical concentrations of the present elements in the samples of archaeological fragments, a clusters analysis was performed and with that a study of the identification of the ceramics origin.

UNITERMS: X-ray fluorescence – Archaeological ceramic – Chemical determination.

Referências bibliográficas

- FIGUEROA, R.; CARO, D.; VARGAS, A. GORDON A, POBLETEV
1995 The origin of archaeological samples analyzed by XRF and compared by polygonal graphic representation. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 198 (2): 311-316.
- GARCIA-HERASM, BLACKMAN MJ, FERNANDEZ-RUIZ R, BISHOP RL
2001 Assessing ceramic compositional data: A comparison of total reflection x-ray fluorescence and instrumental neutron activation analysis on Late Iron Age Spanish Celtiberian ceramics. *Archaeometry*, 43: 323-347.
- CUNHA E SILVA, R.M.
1997 Método dos dois meios para a determinação do coeficiente de atenuação de cerâmicas arqueológicas do Norte do Paraná. Londrina, 89p. Dissertação (Mestrado) - Universidade Estadual de Londrina.
- APPOLONI, C.R.; PARREIRA, P.S.; SOUZA, E.; QUACCHIA, J.C.A.; NASCIMENTO FILHO, V.F.; GIGANTE, G.E.; CESAREO, R.; CUNHA E SILVA, R.M.
1997 Estudo de cerâmica arqueológica do Paraná por técnicas nucleares não destrutivas. *Revista do Museu de Arqueologia e Etnologia*, 2, 135-149.
- PEREZ, C.A.; RADTKE, M.; SÁNCHEZ, H.J.; TOLENTINO, H.; NEUENSHWANDER, R.T.; BARG, W.; RUBIO, M.; BUENO, M.I.S.; RAIMUNDO, I.M.; ROHWEDDER, J.J.R.
1999 Synchrotron radiation X-ray fluorescence at the LNLS: beamline instrumentation and experiments. *X-Ray Spectrometry*, 28, 320-326.

Recebido para publicação em 28 de outubro de 2005.