

Canindé

Revista do Museu de Arqueologia de Xingó

Canindé

Revista do Museu de Arqueologia de Xingó

Nº 6

Dezembro/2005



Canindé

Revista do Museu de Arqueologia de Xingó

EDITOR

José Alexandre Felizola Diniz

MAX, Universidade Federal de Sergipe

COMISSÃO EDITORIAL

Albérico Queiroz	UNICAP
Ana Lúcia Nascimento	UFRPe
André Prous	UFMG
Aracy Losano Fontes	UFS
Beatriz Góes Dantas	UFS
Cláudia Alves Oliveira	UFPe
Emílio Fogaça	UCG
Gilson Rodolfo Martins	UFMS
José Alexandre F. Diniz Filho	UFG
José Luiz de Moraes	MAE/USP
Josefa Eliane S. de S. Pinto	UFS
Márcia Angelina Alves	MAE/UDP
Maria Cristina de O. Bruno	MAE/USP
Marisa Coutinho Afonso	MAE/USP
Pedro Augusto Mentz Ribeiro	LEPAN/FURG
Pedro Ignácio Schmitz	IAP/RS
Sheila Mendonça de Souza	FIOCRUZ
Suely Luna	UFRPe
Tania Andrade Lima	M.N/UFRJ

Pede-se permuta
Ou demande l'échange
We ask for exchange
Pede-se canje
Si richiede lo scambo
Mann bitted um austausch

Home Page: www.max.org.br

E-mail: max@ufs.br

A revisão de linguagem, as opiniões e os conceitos emitidos nos trabalhos são de responsabilidade dos respectivos autores.

EDITORIAL

A revista Canindé, graças ao inestimável patrocínio da PETROBRÁS, através da Lei de Incentivo à Cultura, chega ao seu sexto número, a segunda edição referente a 2005 na nova modalidade bianual.

Com este número, atinge-se a publicação de 76 trabalhos, entre artigos e notas, tratando dos mais diferentes temas arqueológicos e contemplando áreas correlatas de outras ciências. Desses trabalhos, 71,1% versaram sobre Arqueologia e, nesse conjunto, 22,2% abordaram temas gerais e análises de sítios específicos, 9,3% trataram de Antropologia Física e Genética, 9,3% discorreram sobre questões relacionadas a cerâmica, 11,1% relacionadas a material lítico, enquanto 11,1% investigaram pontos ligados a ritualidade funerária.

O Museu de Arqueologia de Xingó considera a CANINDÉ o seu primordial veículo de divulgação de produção científica, sobretudo arqueológica, quer oriunda dos pesquisadores do próprio MAX, quer advinda de outros centros de pesquisa. A continuidade dessa publicação reveste-se, portanto, da mais elevada significação para o Museu, que espera poder mantê-la em caráter definitivo graças aos seus patrocinadores.

SUMÁRIO

EDITORIAL 5

ARTIGOS

- OS CAÇADORES DO HOLOCENO INICIAL PODIAM TER
ASSENTAMENTOS ESTÁVEIS? 11
PEDRO IGNÁCIO SCHMITZ

- PATOLOGÍA ÓSEA EN POBLACIÓN ANTIGUA DEL
OCCIDENTE DE MÉXICO 25
JOSEFINA BAUTISTA MARTÍNEZ
A. F. ALBERTINA ORTEGA PALMA

- DATAÇÃO POR RESSONÂNCIA DO SPIN ELETRÔNICO 47
ANGELA KINOSHITA
OSWALDO BAFFA

- SÍTIO PRADO, ESTADO DE MINAS GERAIS:
CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL E QUÍMICA
DE AMOSTRAS DE CERÂMICA INDÍGENA 67
EVARISTO PEREIRA GOULART; MÁRCIA ANGELINA ALVES
ALEXANDRE ROMILDO ZANDONADI; CASIMIRO SEPÚLVEDA MUNITA
ROSEMEIRE PETRAUSKAS PAIVA

- CONFECÇÃO DE COLEÇÃO OSTEOLÓGICA DE REFERÊNCIA
E SUA APLICAÇÃO EM ANÁLISES DE VESTÍGIOS
FAUNÍSTICOS RESGATADOS NO SÍTIO
ARQUEOLÓGICO MARACAJU-1, MARACAJU, MS 85
MIRIAN LIZA ALVES FORANCELLI PACHECO
ÉVELLYN CHRISTINNE BRUEHMUELLER-RAMOS
GILSON RODOLFO MARTINS

- UMA NOVA ABORDAGEM DA PRÉ-HISTÓRIA NO ENSINO
FUNDAMENTAL: A ÁREA ARQUEOLÓGICA DE XINGÓ 115
ADMILSON FREIRE DE CARVALHO

- SÍTIOS DE REPRESENTAÇÃO RUPESTRE DA BAHIA
(1950-1990): LEVANTAMENTO DOS DADOS PRIMÁRIOS
DOS ACERVOS ICONOGRÁFICOS DAS COLEÇÕES
ARQUEOLÓGICAS DO MUSEU DE ARQUEOLOGIA
E ETNOLOGIA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DA
BAHIA (MAE/UFBA)..... 139
CARLOS COSTA

- CONTRIBUIÇÃO DA ANÁLISE POR ATIVAÇÃO COM
NÊUTRONS A ESTUDOS ARQUEOMÉTRICOS:
ESTUDO DE CASO 159
CASIMIRO S. MUNITA

- PATRIMÔNIO CULTURAL: ALGUMAS CONSIDERAÇÕES.... 183
RHONEDS ALDORA R. PEREZ

NOTAS

- ¿ ES LA CULTURA EL OBJETO DE LA ANTROPOLOGÍA?..... 205
LUIS FELIPE BATE

- INSTRUÇÕES PARA OS AUTORES 213

- ERRATA..... 215

ARTIGOS

CONTRIBUIÇÃO DA ANÁLISE POR ATIVAÇÃO COM NÊUTRONS A ESTUDOS ARQUEOMÉTRICOS: ESTUDO DE CASO

CASIMIRO S. MUNITA

ABSTRACT

Neutron activation analysis is a quantitative analytical technique with application in several disciplines such as archaeology, geochemistry, environmental monitoring, etc. Due its sensitivity, accuracy and precision, the technique is a suitable method for analyzing many different types of samples. This paper presents a brief history of the technique and its application to archaeology, describes the physics behind the analytical method, and explains how the method is employed to determine the sources of archaeological materials. Statistical techniques for analyzing the resulting data are discussed and illustrated with a small data set.

Key words: neutron activation analysis, nuclear reactions, ceramics, clay, multivariate statistics.

Laboratório de Análise por Ativação Neutrônica
Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN/CNEN-SP
e-mail: camunita@net.ipen.br

BREVE HISTÓRICO DO DESCOBRIMENTO DA RADIOATIVIDADE

A história do descobrimento da radioatividade começa em 1895, quando o físico alemão Wilhelm Conrad Röntgen (1845-1923) descobriu acidentalmente os raios X. Röntgen estava repetindo experiências de outros físicos em que a eletricidade, em alta voltagem, era descarregada através do ar ou de outros gases, dentro de um tubo de vidro, parcialmente evacuado. Em 1858, já havia sido observado que as paredes do tubo de vidro tornavam-se fosforescentes durante a descarga de eletricidade. Em 1878, Sir William Crookes descreveu os raios catódicos que causavam essa fosforescência como sendo um “fluxo de moléculas em vôo”, porém agora sabemos que os raios catódicos são, na verdade, fluxos de elétrons emitidos pelo cátodo, e o impacto desses elétrons nas paredes dos tubos de vidro produzem a fosforescência.

Röntgen repetiu algumas dessas experiências para se familiarizar com as técnicas. Então, decidiu verificar se poder-se-ia detectar os raios catódicos emitidos do tubo a vácuo inteiramente de vidro, tal como Crookes havia utilizado, isto é, um tubo sem as janelas de alumínio fino. Ninguém ainda havia observado os raios catódicos sob essas condições. Röntgen imaginou que a razão do fracasso poderia ser devido à forte fosforescência do tubo catódico que obscureceria a fraca fluorescência da tela detectora. Para testar sua teoria, elaborou uma cobertura feita de cartolina preta para o tubo catódico. A fim de garantir a efetividade da proteção, escureceu a sala e ligou a espira de alta voltagem para energizar o tubo e para que nem um pouco da luz fosforescente escapasse, ele estava prestes a desligar a espira e acender a luz da sala para poder posicionar a tela fosforescente a várias pequenas distâncias do tubo de vácuo.

Exatamente naquele momento, contudo, percebeu uma luz fraca tremulando, surgindo de um ponto na sala escura há mais de um metro do tubo de vácuo. A princípio pensou que, afinal, estivesse escapando luz da máscara negra em volta do tubo, a qual estava sendo refletida de algum espelho na sala. No entanto, não havia espelho algum. Ao passar outra série de carga através do tubo catódico, viu que a luz novamente aparecia no mesmo local, parecendo nuvens verdes fracas movendo-se em sincronismo com as descargas flutuantes do tubo. Acendendo apressadamente um fósforo, Röntgen descobriu, para seu espanto, que

a fonte de luz misteriosa era a pequena tela fluorescente que ele havia planejado usar como um detector próximo ao tubo catódico, mas ela se encontrava em um banco há mais de um metro do tubo.

Röntgen percebeu, imediatamente, que havia descoberto um fenômeno inteiramente novo. O que acendia a tela fluorescente há mais de um metro do tubo não eram raios catódicos. Em atitude fervorosa, nas várias semanas seguintes, dedicou-se inteiramente a explorar essa nova forma de radiação. Relatou suas descobertas em um artigo publicado em Würzburg, datado de 28 de dezembro de 1895 e intitulado “*Um novo tipo de raio, uma comunicação preliminar*”. Embora ele descrevesse precisamente a maioria das propriedades qualitativas básicas dos novos raios nesse artigo, o reconhecimento de que ainda não os compreendia totalmente foi indicado pelo nome que escolheu para eles – raios X.

Poucos eventos na história da ciência causaram um impacto tão poderoso quanto a descoberta de Röntgen. Após um ano do primeiro relato, apareceram 49 livros e panfletos e mais de 1000 artigos sobre os raios X. Não obstante, passaram-se quase 20 anos até que fosse notado algum avanço significativo no conhecimento das propriedades da radiação X, além do que Röntgen havia obtido.

A descoberta, por Henri Becquerel (1852-1908), da radioatividade natural ocorreu logo depois da dos raios X, por Röntgen, e por uma boa razão. Becquerel leu o artigo no qual Röntgen descreveu seus novos raios penetrantes como sendo produzidos por raios catódicos, e que também produziam fosforescência no vidro dos tubos catódicos. Becquerel raciocinou que certas substâncias feitas fosforescentes por uma luz visível poderiam emitir uma radiação penetrante semelhante aos raios X – uma teoria incorreta, mas que levou, não obstante, a uma valiosa descoberta.

Becquerel, para testar sua teoria, embrulhou uma chapa fotográfica em papel negro, colocou um cristal do composto de urânio sobre a placa embrulhada no papel, e expôs esse conjunto à luz do sol forte. Quando a chapa fotográfica foi revelada, ela trazia uma imagem do cristal de urânio. Becquerel, um experimentador cuidadoso, havia previamente determinado que o papel negro protegeria a chapa da luz solar; assim, ele teve certeza de que não havia sido apenas essa luz que havia exposto a chapa. Ele considerou a experiência como uma confirmação de sua teoria.

Então ocorreu o acidente, ou pelo menos a intervenção de um evento natural, que levou a uma nova era não apenas para a química

e a física, mas apara a vida de todos neste planeta: a era atômica e nuclear. Como Becquerel considerava a luz solar necessária para ativar a fosforescência do cristal de urânio, ele suspendeu suas experiências e guardou o cristal em uma gaveta, sobre uma chapa fotográfica seguramente embrulhada.

Depois de vários dias, Becquerel revelou a chapa fotográfica que havia ficado na gaveta com o cristal de urânio. Ele esperava encontrar apenas uma imagem fraca do cristal, resultante de uma pequena quantidade de fosforescência residual que houvesse ficado nele. Ao invés disso, para sua surpresa, a imagem que estava no filme era tão forte quanto àquela quando o cristal de urânio e o filme embrulhado haviam ficado exposto à luz solar. Nesse momento, Becquerel concluiu corretamente: o efeito da luz solar na produção da fosforescência do cristal de urânio nada tinha a ver com a exposição da chapa fotográfica colocada sobre ele, mas tal exposição vinha do próprio cristal, mesmo no escuro.

Becquerel pôs-se a testar todas as amostras que continham urânio que ele pôde encontrar, para pesquisar os raios que expunham um filme fotográfico através de um papel negro – raios que obviamente não eram raios luminosos comuns. Descobriu que qualquer composto de urânio puro, ou mesmo o minério impuro deste, possuía essa propriedade. Pôde medir as radiações desses materiais com o auxílio de um eletroscópio, pois as radiações ionizavam o ar que atravessavam. A operação de um eletroscópio baseia-se no fato de que cargas iguais se repelem. A força de repulsão pode ser observada através da deflexão de um condutor flexível que trabalha contra uma força restauradora mecânica.

Becquerel observou que, exceto em uma amostra, o grau de radiação era diretamente proporcional à porcentagem de urânio no composto ou no minério. A única exceção era um minério chamado pechblenda, que apresentava uma radiação várias vezes maior que a de urânio puro. Essa descoberta levou-o a concluir que esse minério continha algo além de urânio, que possuía uma radioatividade muito maior que este elemento.

Nesse ponto, o casal Curie entra na história da radioatividade (Marie Curie criou esse termo para o fenômeno). O professor Becquerel sugeriu que Marie Sklodowska Curie (1867-1934) escolhesse, como tema de seu projeto de doutorado, a identificação da impureza radioativa desconhecida do minério de urânio, a pechblenda. Marie, auxiliada por seu marido e físico Pierre Curie (1859-1906), começou com cerca de 1400 litros de minério de pechblenda, trabalhando de uma só vez com porções

de até 18 quilos e mexendo as misturas em ebulição, dentro de bacias de ferro fundido, com barras de ferro. Através dessas medidas heróicas, eles conseguiram isolar dois novos elementos da pechblenda que eram mais radioativos que o urânio. O primeiro, chamaram de polônio, já que Marie era natural de Polônia, e o segundo rádio, por razões óbvias. O polônio era 60 vezes mais radioativo que o urânio, e o rádio, 400. O casal Curie anunciou a descoberta de rádio e polônio em 1898, apenas dois anos após da descoberta da radioatividade natural, por Becquerel.

Marie e Pierre Curie dividiram o Prêmio Nobel de física com Becquerel em 1903; a Becquerel foi dado metade do prêmio, devido à “sua descoberta da radioatividade espontânea” e ao casal Curie a outra metade, “por suas pesquisas conjuntas sobre o fenômeno da radiação descoberto pelo professor Henri Becquerel”.

Em 1911, novamente, Marie Curie recebeu o Prêmio Nobel de química. Pierre havia morrido em um acidente de trânsito em 1906, do contrário teria partilhado com ela o prêmio; A citação a Marie dizia: “à professora Marie Curie, de Paris, por seus serviços para o avanço da química através da descoberta dos elementos rádio e polônio, pelo isolamento do rádio, e pelo estudo sobre a natureza e os compostos deste notável elemento”. Marie Curie morreu em 1934 de leucemia, câncer que sem dúvida resultou de sua exposição à radiação, cujo perigo só seria avaliado anos depois.

Em 1934, Irene Curie, filha de Marie e Pierre, junto com seu marido, Frederic Joliot, descobriram a radioatividade artificial. Eles mostraram que as partículas, identificadas por Rutherford como partes dos núcleos atômicos expelidos por elementos naturalmente radioativos, poderiam ser usados para bombardear elementos não-radioativos e induzir esses elementos a serem radioativos. Frederic Joliot (1900-1958) e Irene Joliot Curie (1897-1956) em 1935 ganharam o Prêmio Nobel de química pela produção de radiosótopos artificiais.

MÉTODO DE ANÁLISE POR ATIVAÇÃO COM NÊUTRONS

Em 1936 Georg Hevesy (1885-1966) e sua estudante Hilde Levi (1909-2003) verificaram que ao irradiar com uma fonte Ra(Be) óxidos de terras raras, estes elementos ficavam radioativos. Eles, de imediato, reconheceram o potencial para a identificação qualitativa e quantitativa.

va dos elementos em uma amostra. Era o descobrimento do método de análise por ativação com nêutrons. Em 1943 Hevesy e Levi ganharam o Prêmio Nobel de química pelo desenvolvimento do método de análise e pelo uso de traçadores radioativos.

A partir da década de 70, com o desenvolvimento dos detectores de alta resolução, o método de análise por ativação com nêutrons teve um grande desenvolvimento. Hoje, é uma técnica analítica bem estabelecida e é especialmente conveniente em estudos arqueométricos por ser uma técnica multielementar, não-destrutiva e requerer pequena quantidade de amostra na análise, o que é particularmente importante em se tratando de material arqueológico. Além disso, é uma técnica que apresenta alta sensibilidade, precisão e exatidão para vários elementos em diferentes tipos de matrizes.

A primeira aplicação significativa do método de análise por ativação em arqueologia ocorreu em 1954 quando Robert Oppenheimer (na época, Diretor do Instituto de Estudos Avançados da Universidade de Princeton) sugeriu aos seus colegas R.W. Dodson e E. Sayre a possibilidade de usar a AAN para estabelecer a proveniência de cerâmicas arqueológicas de uma pequena coleção de cerâmicas do Mediterrâneo. As amostras foram irradiadas no reator nuclear de Brookhaven e medidas em um detector de iodeto de sódio acoplado a um analisador multicanal de 100 canais. Os elementos Mn e Na foram determinados; os resultados na forma de $^{56}\text{Mn}/^{24}\text{Na}$ mostrou diferenças entre amostras de diferentes regiões, mas similar para cerâmicas da mesma região. Em 1957 Sayre e Dodson publicaram os resultados.

O próximo maior desenvolvimento ocorreu com o descobrimento dos detectores de germânio, que aumenta sensivelmente a resolução do espectro de raios gama em relação aos detectores de iodeto de sódio.

A seqüência de eventos que ocorre mais comumente durante as reações envolvidas em análise por ativação com nêutrons, AAN, denominada captura radioativa de nêutrons (n,α), está representada na Figura 1. Quando um nêutron interage com o núcleo alvo por meio de uma colisão inelástica ou captura, há formação de um núcleo composto em um estado excitado. O núcleo composto é levado para estados energéticos estáveis, quase que instantaneamente, devido à emissão de um ou mais raios gamas, denominados raios gamas prontos. Na maioria dos casos, esta nova configuração resulta em um radioisótopo com emissão de raios gamas característicos, com taxa de decaimento governada pela

meia-vida ($T_{1/2}$) própria do radioisótopo.

Dependendo da espécie radioativa em particular, a meia-vida pode variar desde frações de segundos até anos. As espécies radioativas

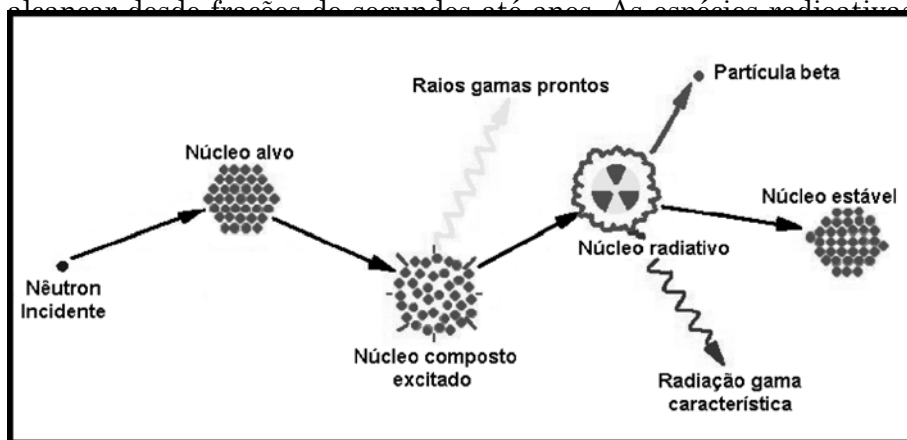


Figura 1. Representação dos fenômenos envolvidos na ativação de um núcleo.

analisadas em amostras de cerâmicas e argila têm meia-vida que vão desde minutos a anos (ver Tabela 1). A identificação e quantificação das concentrações elementares são realizadas por meio de espectroscopia gama, que utiliza a energia e intensidade da radiação emitida para determinar o elemento e sua concentração.

A determinação das concentrações elementares nas amostras pode ser realizada por meio da medida direta das energias e da intensidade da radiação emitida (método absoluto), ou por meio da comparação com um material de referência, cuja composição química elementar é conhecida, método relativo, (TÖLGYESSY e KYRS, 1989).

MÉTODO ABSOLUTO

Tabela 1. Propriedades nucleares dos radioisótopos.

Elemento	Radioisótopo	T _{1/2}	Eg* (keV)
Al	²⁸ Al	2,24 m	1779,0
As	⁷⁶ As	26,3 h	559,1
Ba	¹³¹ Ba	11,5 d	496,3
Ca	⁴⁹ Ca	8,72 m	3084,5
Ce	¹⁴¹ Ce	32,5 d	145,4
Cr	⁵¹ Cr	27,72 d	320,1
Cs	¹³⁴ Cs	2,06 a	795,8
Co	⁶⁰ Co	5,27 a	1332,5
Eu	¹⁵² Eu	13,4 a	1408,0
Fe	⁵⁹ Fe	44,6 d	1099,2
Hf	¹⁸¹ Hf	42,4 d	482,2
K	⁴² K	15,52 h	1524,6
La	¹⁴⁰ La	47,27 h	1596,2
Lu	^{177m} Lu	161 d	208,4
Mn	⁵⁶ Mn	2,58 h	846,8
Na	²⁴ Na	15,0 h	1368,5
Nd	¹⁴⁷ Nd	10,99 d	531,0
Rb	⁸⁶ Rb	18,7 d	1076,6
Sb	⁸⁶ Sb	60,2 d	1691,0
Sc	⁴⁶ Sc	83,8 d	889,3
Sm	¹⁵³ Sm	47,1 h	103,2
Ta	¹⁸² Ta	115 d	1221,4
Tb	¹⁶⁰ Tb	72,4 d	879,4
Th	²³³ Pa ¹	27,0 d	312,2
U	²³⁹ Np ²	2,35 d	228,2
V	⁵² V	3,75 m	1434,1
Yb	¹⁷⁵ Yb	4,19 d	396,3
Zn	⁶⁵ Zn	243,8 d	1115,5

¹Th é determinado por meio da reação ²³²Th (n, γ) ²³³Th $\xrightarrow{\beta}$ ²³³Pa.

²U é determinado por meio da reação ²³⁸U (n, γ) ²³⁹U $\xrightarrow{\beta}$ ²³⁹Np.

*Energia da radiação gama emitida.

No método absoluto é de fundamental importância medir com precisão a atividade da amostra em estudo. A atividade induzida na amostra pela absorção de nêutrons pelo núcleo pode ser determinada considerando-se que, na análise, estão envolvidos os seguintes processos: (a) formação do radioisótopo ($A \rightarrow {}^*B$) e (b) decaimento do radioisótopo formado (${}^*B \rightarrow C$).

A taxa de formação do núcleo composto (ativação) no primeiro processo (a) pode ser expressa de acordo com a equação (1):

(1)

onde N_A é o número de átomos do elemento, $(dN/dt)_{\text{formação}} = N_A \phi \sigma$ é o fluxo de nêutrons incidentes e σ é a seção de choque de captura radioativa do elemento.

O processo de decaimento do núcleo formado é governado pela equação de decaimento:

(2)

onde λ_B é a constante de decaimento do isótopo formado.

Dessa forma, a taxa total de formação de um dado radioisótopo é dada por:

(3)

$$(dN/dt) = N_A \phi \sigma - N_B \lambda_B$$

Integrando a equação (3), temos que o número de radioisótopos formados após o processo de ativação é dado por:

(4)

onde N_{Bc} é o número de radioisótopos do tipo B é nulo. Logo, a equação (4) fica

(5)

A atividade $N_B = \frac{N_A \phi \sigma}{\lambda_B} [1 - \exp(-\lambda_B t)]$ em um dado tempo t é dada em termos do λ_B unidade de tempo. Assim a atividade é dada por:

(6)

$$A_t = N_B \lambda_B$$

substituindo (5) em (6) a atividade total toma a forma

(7)

$$A_t = N_A \phi \sigma [1 - \exp(-\lambda_B t)]$$

De acordo com a equação (7) pode-se observar que a otimização do tempo de ativação depende do fluxo de nêutrons, da meia-vida do radioisótopo e da sensibilidade analítica necessária. Também, pode-se verificar na equação (7) que para um tempo (t) igual a 10 meias-vidas a atividade induzida atinge o estágio de saturação, e uma irradiação por um tempo maior torna-se desnecessária. Naturalmente, deve-se realizar uma correção na atividade em virtude do decaimento do radioisótopo durante e após a irradiação. A função $\exp(-\lambda_B t_c)$ é utilizada para calcular o decréscimo da radiatividade (t_c é denominado tempo de resfriamento) durante o intervalo de tempo entre o início da irradiação e a medida da atividade da amostra. Assim, a atividade medida durante a espectrometria gama é dada por:

(8)

$A_{t_c} = A_t \exp(-\lambda_B t_c) = N_A \phi \sigma [1 - \exp(-\lambda_B t)] \exp(-\lambda_B t_c)$ e (8) são considerados constantes (N_A , ϕ , λ_B e σ); contudo, estes podem variar, visto que o fluxo é passível de alterações, bem como a seção de choque que varia sensivelmente com a energia do nêutron incidente

A equação (8) pode ser escrita da seguinte forma:

(9)

onde N_0 é o número de átomos do elemento e $A_{t_c} = \frac{N_0 \phi \sigma \theta m}{M} \{ [1 - \exp(-\lambda_B t)] \exp(-\lambda_B t_c) \}$ é a fração isotópica determinado.

Desse modo, de acordo com a equação (9) podemos determinar a massa (m) de um dado elemento, desde que sejam conhecidos ϕ , σ , θ , meia-vida ($\lambda_B = (\ln 2)/T_{1/2}$) e sua massa atômica (M). Neste caso, a sensibilidade e precisão da determinação irão depender da energia da radiação detectada e das condições da medida. No método absoluto de análise por ativação é necessário determinar a atividade absoluta da amostra, sendo, assim, extremamente sensível à eficiência de contagem (geometria, absorção de fótons, espalhamentos, tempo morto, etc.) (ALAMIN E SPYROU, 1997).

Na realidade, o método absoluto tem sido utilizado com pouca frequência, uma vez que sua precisão é afetada significativamente por diversos fatores, tais como variação do fluxo e distribuição espectral da energia dos nêutrons incidentes. Tendo em vista que a precisão deste método é muito baixa, o que tem sido utilizado mais comumente é o método relativo, visto que os fatores que variam no método absoluto (fluxo, tempo de irradiação, seção de choque de absorção radiativa, eficiência de contagem) são praticamente desprezíveis.

MÉTODO RELATIVO

O método relativo de análise por ativação é baseado na comparação da atividade da amostra em estudo (A_x) com a atividade de um material cuja concentração elementar é conhecida, denominado de padrão (A_s). A amostra e padrão são irradiados (ativados) em condições bastante próximas e de forma simultânea. Neste método o padrão deve ser colocado o mais próximo possível da amostra para evitar erros devido à heterogeneidade do fluxo de nêutrons. Da mesma forma, as medidas das atividades devem ser realizada em condições idênticas para que a precisão do método não seja afetada (BALLA, MOLNAR e KOROS, 2004).

Se o padrão contém uma quantidade conhecida de um dado elemento (W_s), a quantidade do elemento presente na amostra (W_x) é dada por:

$$W_x = W_s \frac{A_x}{A_s} \quad (10)$$

Pode-se observar a partir (10), que todos os parâmetros que podem influenciar nas atividades do material em estudo e padrão, se cancelam, tornando a análise independente destes fatores.

O limite de detecção é governado por a) constantes nucleares: seção de choque e porcentagem do isótopo alvo; b) parâmetros experi-

mentais: fluxo de nêutrons; c) presença do elemento na amostra; e d) correção do efeito de absorção dos nêutrons ou raios gama: este aspecto é desprezível.

A maioria dos laboratórios envolvidos em AAN utiliza um ou mais materiais de referência durante a irradiação para calcular a concentração. Para checar o método durante a análise, são incluídos, juntamente com a amostra e o padrão, um material certificado com o propósito de identificar erros sistemáticos durante a análise (erro na pesagem da amostra, do padrão, etc).

Etapas em química analítica

Em geral, todo procedimento analítico consiste de 6 etapas que devem ser realizadas na seguinte seqüência:

- 1- identificação do problema;
- 2- escolha do método de análise;
- 3- amostragem;
- 4- procedimento analítico;
- 5- medidas;
- 6- resultados

Questões geradas a partir do problema a ser estudado é que vão definir a forma de amostragem, capaz de fornecer amostras representativas que, após a aplicação do método analítico, vai possibilitar a obtenção de resultados consistentes para a solução do problema ou levantar novas hipóteses.

A amostragem é muito importante, devido, principalmente, à impossibilidade de se analisar a totalidade (100%) do material coletado. Por isso, a amostragem deve ser realizada de tal modo que as amostras representem todo o material. No caso de amostras de cerâmicas, os fragmentos a serem analisados, têm que ser representativos de todo o local (sítio) em estudo. Para isso o número de amostras tem que ser significativo. Especial cuidado deve ser colocado nas amostras para que não ocorra nenhuma alteração na sua composição durante a sua coleta, transporte e armazenamento. Por isso deve-se levar em consideração:

- a) o número de amostras a ser coletado e analisado;
- b) de que parte do fragmento deve ser retirada a amostra (alíquota);
- c) a técnica ou procedimento utilizado para se retirar a alíquota

do fragmento.

Preparação das amostras

Antes de pegar a alíquota a ser analisada, a superfície externa dos fragmentos cerâmicos deve ser lavada com água deionizada e limpada com escovas de cerdas finas, para tentar remover a área exposta ao contato das intempéries e evitar possíveis alterações post-deposicionais na pasta. As amostras podem ser preparadas por meio de um dos dois procedimentos:

- a) fazendo-se pequenos furos em diferentes partes do fragmento, utilizando-se uma broca de tungstênio para se obter o pó a ser analisado. Os furos devem ser realizados em diferentes locais do fragmento para se obter uma amostra mais representativa (BISHOP, 1987). Ocasionalmente pode-se produzir um aumento da concentração de W e Co pela broca (ATTAS, FOSSEY e YAFFE, 1984);
- b) moendo-se o fragmento por meio de almofariz de ágata e peneirando-se o pó em peneira de 100-200 mesh para se obter um pó suficientemente fino e homogêneo para análise de elementos traços. Este mesmo procedimento pode ser aplicado na preparação das amostras de argila. Este procedimento evita o risco de contaminação e assegura uma melhor homogeneização da amostra.

Estando as amostras pulverizadas, estas devem ser secadas em estufa a 105°C por 24 horas e submetidas a resfriamento em dissecador, antes de se separar a alíquota a ser analisada. Alíquotas da ordem 120-160 mg são usadas na análise.

Escolha dos elementos a serem determinados

O grupo de elementos químicos a ser determinado para ser usado na avaliação estatística para diferenciar grupos de cerâmicas, está relacionado, em princípio, ao contexto arqueológico ou à solução de questões específicas e varia de uma pesquisa a outra. A principal questão a levar-se em consideração na escolha dos elementos diz respeito à mobilidade no meio ambiente em que os fragmentos são coletados. Alguns elementos, tais como os alcalinos (Na, K, Rb, Cs), estão sujeitos ao processo de lixiviação; então, deve ser examinada a possibilidade de

que as amostras tenham estado expostas a este processo.

Existem alguns grupos de elementos que são de maior importância; assim, por exemplo, elementos que têm notável diferenciação durante o processo de formação das rochas ígneas, tais como os elementos de terras raras ou lantanídeos, Cr, Th e Sc proporcionam valiosa informação para revelar diferenças na composição da argila. Quando esses elementos são concentrados durante o processo de intemperismo levam à formação de depósitos de argila; as concentrações que resultam vão impor as diferenças nas argilas e na composição química das peças fabricadas com essas fontes de matéria-prima. Elementos alcalinos e alcalino-terrosos (Na, K, Rb, Cs, Ca, Sr e Ba) estão presentes na composição do feldspato que constitui os mais abundantes elementos nos minerais da crosta terrestre. Diferenças na razão Na/K é, freqüentemente, um indicador da proporção da abundância relativa de plagioclase e feldspato de potássio. Cálcio pode, freqüentemente, indicar a presença de calcita ou outro composto que tenha Ca. Ademais, sempre que diferenças na composição mineral nas cerâmicas estejam presentes, alguma indicação deve resultar da inspeção da concentração dos elementos alcalinos ou alcalino-terrosos associados com estes minerais. Elementos de transição, tais como Mn, Fe, Co, etc., são encontrados em alta proporção em sedimentos oxidados e devem revelar a presença de óxidos metálicos na pasta cerâmica.

Em geral, a escolha de elementos a serem determinados varia para cada problema específico, dependendo da inferência que deve ser feita da área geológica estudada (RANKAMA E SAHAMA, 1962).

Técnicas estatísticas na interpretação de dados em arqueometria

Os objetivos básicos dos estudos composicionais da cerâmica residem na formação de grupos significativos estatisticamente, por esse motivo são aplicados métodos estatísticos nas concentrações elementares para que possam ser correlacionadas. Para esse fim, têm sido utilizadas várias técnicas estatísticas multivariadas, tais como agrupamento, análise fatorial, análise discriminante, análise por componentes principais etc (MOMMSEN, KREUSER e WEBER, 1988).

Estudos dos valores discrepantes (Outliers)

Antes de dar início à aplicação das técnicas estatísticas é necessário estudar os outliers (valores discrepantes). Os outliers são observações

constantes realizadas uma base de dados que diferem, significativamente, da maioria das observações, ou seja, são observações caracterizadas pela sua discrepância relativa às demais observações. O distanciamento dos outliers em relação às observações é de fundamental importância para sua identificação.

Estes valores discrepantes podem ser gerados por diferentes mecanismos, tais como: erros de medição, variabilidade populacional do atributo medido, falhas humanas, instrumentos defeituosos, entre outros processos. O estudo dos outliers é importante tendo em vista que uma base de dados com outliers pode conduzir a falsas estimativas e interpretações errôneas. Independente de suas causas, o estudo dos outliers é realizado, basicamente, em três fases: detecção, testes para confirmação e destino final dos mesmos (BECKMAN e COOK, 1983).

Na primeira etapa devem-se identificar os valores potencialmente discrepantes. Nesta fase de identificação são utilizados, geralmente, métodos subjetivos para detecção dos outliers. Frequentemente, é realizada uma análise gráfica ou, no caso de pequenas amostras, é feita uma observação direta dos dados para identificação do valor discrepante.

Posteriormente à identificação dos possíveis valores discrepantes são executados testes formais, desprezando-se a subjetividade da etapa anterior. Os testes formais são escolhidos de forma compatível com a situação em estudo, isto é, dependem do tipo de outlier, de sua quantidade e do conhecimento da distribuição subjacente à população de origem das observações (BECKMAN e COOK, 1983).

Na última etapa dos estudos de outliers é decidido o destino final dos valores que foram confirmados como discordantes. De uma forma geral, o procedimento adotado é o de se descartar os valores discordantes ou discrepantes.

A identificação de observações discrepantes em amostras univariadas é relativamente simples. Geralmente, por mera inspeção gráfica ou por meio de alguns testes específicos (teste de Grubbs, teste de Dickson, etc.) é possível confirmar a presença do outlier. Por outro lado, a identificação de outliers em amostras multivariadas é de extrema dificuldade, visto que a inspeção de cada variável isolada não é suficiente para se identificar uma amostra discrepante.

Na literatura há poucos trabalhos sobre identificação de valores discrepantes em amostras que envolvem mais de uma variável (BAXTER, 1999). A maioria dos métodos propostos na atualidade é subjetiva e

resume-se a métodos gráficos, tais como dendograma obtidos por análise de agrupamento. Entretanto, alguns autores propõem que a distância *Mahalanobis* (D_i^2) é mais eficiente como método de detecção de amostras discrepantes em dados multivariados (GRUBBS, 1950; OLIVEIRA e MUNITA, 2003). Considerando uma base de dados com n amostras e p variáveis medidas, a distância *Mahalanobis* é dada por:

(11)

onde
$$D_i = \sqrt{(X_i - \bar{X})^T S^{-1} (X_i - \bar{X})}$$
 (12)

A identificação $S = \sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})(X_i - \bar{X})^T / n - 1$: meio de D_i^2 é feita calculando-se o D_i^2 e efetuando-se o teste de hipóteses por meio da comparação deste valor com o valor crítico. Na literatura, tem sido sugerido que a determinação dos valores críticos da distância *Mahalanobis* deve ser efetuada por meio da distribuição F, especialmente, para amostras de tamanho pequeno (PENNY, 1987). *Wilks* sugeriu que o valor crítico para a distância *Mahalanobis* fosse calculado por meio da expressão:

(13)

No caso em que $\frac{p(n-1)^2 F_{p, n-p-1, \alpha/n}}{n(n-p-1 + pF_{n, n-p-1, \alpha/n})}$ se valor crítico, a ocorrência é considerada outliers

Por outro lado, (OLIVEIRA e MUNITA, 2003), estudaram a influência do valor crítico na detecção de valores discrepantes em arqueometria. Os autores compararam 3 critérios (tests F, teste do χ^2 e lambda *Wilks*) e encontraram que o critério de *Wilks* é o mais conveniente para este tipo de estudos (OLIVEIRA e MUNITA, 2003).

Análise de conglomerados (cluster analysis)

A análise de conglomerados (*cluster analysis*) é uma técnica estatística multivariada, utilizada para produzir padrões de comportamento

em bancos de dados, por meio da formação de grupos homogêneos de casos. O objetivo principal da técnica é agrupar objetos semelhantes de acordo com suas características.

Para formação dos grupos é necessário adotar critérios bem definidos. Um critério razoável para formação dos grupos é considerar a proximidade entre os pontos, visto que pontos próximos representam regiões cujos indivíduos são similares. Logo, esta técnica exige a definição de um coeficiente de parença para indicar a proximidade entre os indivíduos.

Na literatura estatística são citadas duas medidas de parença: medidas de similaridades (quanto maiores os valores mais similares são os objetos) e medidas de dissimilaridades (quanto maior, menor a similaridade entre os objetos) (JOHSON e WICHERN, 1992). A partir da definição do critério de parença é construída uma matriz de parença como ponto de partida do método de agrupamento.

Os elementos da matriz de similaridade ou dissimilaridades são determinados, geralmente, a partir das diversas medidas de distância (MASSART e KAUFMAN, 1983). Entre as medidas de distância a mais utilizada é a distância Euclidiana. Em um espaço p-dimensional, a *distância Euclidiana* é dada pela equação:

(14)

onde \tilde{x} e \tilde{y} representam os vetores de observações.

$$d(X_A, X_B) = \sqrt{(X_{A1} - X_{B1})^2 + (X_{A2} - X_{B2})^2 + \dots + (X_{Ap} - X_{Bp})^2} = \sqrt{(\tilde{X}_X - \tilde{X}_B)^T (\tilde{X}_A - \tilde{X}_B)}$$

Após a construção da matriz de parença, o próximo passo da técnica é optar por um algoritmo de agrupamento. Há diversos algoritmos para formação dos grupos, os quais de forma geral podem ser classificados em métodos hierárquicos, onde os agrupamentos são formados a partir de uma matriz de parença, e métodos de partição ou não-hierárquicos, os quais buscam definir partições de n objetos em k grupos, de acordo com algum critério estabelecido previamente (JOLLIFFE, JONES e MORGAN, 1995).

Nas fases finais de aplicação da técnica de conglomerado os agrupamentos podem ser representados graficamente por meio dos dendogramas. Os dendogramas apresentam os elementos e os respectivos pontos

de fusão ou divisão dos grupos formados em cada estágio. A inspeção visual dos dendogramas permite a identificação dos grupos. Apesar de sua simplicidade, a análise de conglomerado tem sido utilizada, com bastante sucesso como ponto de partida para outras técnicas estatísticas mais refinadas e que produzam grupos mais homogêneos, de fácil identificação.

Análise de componentes principais

A análise de componentes principais é uma técnica que transforma linearmente um conjunto de p variáveis observadas em um conjunto com um número menor (k) de variáveis não correlacionadas e que explicam uma parcela substancial da estrutura de covariância dos dados (JOLLIFFE, 1989). As p variáveis transformadas (Y_1, Y_2, \dots, Y_p) a partir das variáveis originais são denominadas de componentes principais. Os componentes principais estão ordenados de forma que o primeiro componente (Y_1) explica a maior parcela da variabilidade, (Y_2) a segunda maior parcela e assim sucessivamente.

Os principais objetivos da análise de componentes principais são a redução da dimensionalidade dos dados, a obtenção de combinações interpretáveis das variáveis e a descrição e entendimento da estrutura de correlação das variáveis.

Na análise de componentes principais os agrupamentos surgem devido à formação de conjuntos de variáveis que não estão relacionadas entre si.

No estudo composicional da cerâmica a técnica de componentes principais é extremamente útil, visto que as modernas técnicas de análise fornecem um grande número de variáveis para as amostras, e na maioria dos casos elas estão correlacionadas. A composição de cada espécie original pode ser convertida em seus escores principais, tornando-se mais facilmente interpretáveis. Vários pesquisadores descrevem que, no estudo da cerâmica cerca de 80% ou mais da variância total dos dados é explicada em termos dos três primeiros componentes principais. Desta forma, por meio dos componentes principais é possível realizar-se os agrupamentos das amostras de uma forma mais simples, em virtude da redução da dimensionalidade dos dados.

Análise fatorial

Na seção anterior foi visto que, na análise de componentes principais, as variáveis originais são representadas em um espaço mais facilmente interpretável. Apesar da sua grande utilidade na descrição

da estrutura de covariância dos dados, a análise de componentes principais apresenta a desvantagem de não ser invariante às mudanças de escala e de não possuir um critério adequado para definição do número de componentes que devem ser retidos.

Para contornar essas limitações da análise de componentes principais, tem sido aplicado, com bastante frequência, nos estudos arqueométricos, a técnica denominada de análise fatorial. A análise fatorial tem o propósito de descrever a estrutura de covariância entre as variáveis originais em função de poucas quantidades aleatórias, não observáveis, denominadas de fatores (EINAX, ZWANZIGER e GEIB, 1987).

A análise fatorial tem como objetivo descrever a estrutura de dependência de um conjunto de variáveis por meio da criação de fatores, que são variáveis que, supostamente, medem aspectos comuns.

Uma vantagem da análise fatorial em relação à técnica de componentes principais é que esta última não constitui uma técnica estatística, e sim uma mudança de base no espaço das variáveis originais. A análise fatorial é um método estatístico que visa explicar a estrutura de covariância dos dados. O produto da matriz dos fatores rotacionados pela matriz de dados resulta em uma matriz denominada de matriz dos “factor scores”, que representa as estimativas das contribuições dos vários fatores a cada observação original e são utilizados para agrupamento das amostras.

Análise discriminante

A análise discriminante é uma técnica estatística multivariada utilizada como o objetivo de discriminar populações e/ou classificar objetos em populações previamente definidas. Desta forma, os principais objetivos da técnica são encontrar funções das variáveis originais (funções discriminantes) que expliquem as diferenças entre as populações e que permitam alocar novos objetos em uma das populações envolvidas na análise.

Diferentemente da análise de agrupamento, a análise discriminante é uma técnica supervisionada, pois neste tipo de análise há necessidade do conhecimento *a priori* das populações às quais pertencem os objetos. Para aplicação da análise discriminante as g populações devem ser bem definidas. Estas características diferem da análise de agrupamento visto que nesta técnica não se conhece, *a priori*, quais as populações envolvidas.

Nos estudos arqueométricos a análise discriminante tem sido aplicada intensamente para estudos de proveniência das fontes de matérias-primas e agrupamentos de vestígios cerâmicos conforme suas similaridades (MUNITA, PAIVA, ALVES, OLIVEIRA e MOMOSE, 2003; MUNITA, SILVA, SILVA e P.M.S. OLIVEIRA, 2005). A grande vantagem desta técnica em relação às técnicas de conglomerados é que esta fornece grupos individuais mais homogêneos, facilitando as observações dos mesmos.

Estudo de caso

Na época, a estudante de doutorado Fabíola Andréa Silva do Museu de Arqueologia e Etnologia da USP, conviveu com um grupo indígena Tupi chamado Asuriní do Xingu, ocupa uma aldeia localizada à margem direita do rio Xingu. Esse grupo utiliza-se, para a fabricação de seus artefatos cerâmicos, um único depósito de argila. Com o propósito de verificar a viabilidade da identificação da fonte da matéria-prima, foram analisadas amostras de argila coletadas a diferentes profundidades do depósito que os Asuriní usam na fabricação das peças cerâmicas e argila de outro depósito próximo ao primeiro. Simultaneamente foram analisadas as concentrações elementares de 23 elementos químicos em amostras de fragmentos cerâmicos por meio do método de análise por ativação com nêutrons e os resultados das concentrações elementares foram interpretados por meio de análise discriminante (MUNITA, SILVA, SILVA, OLIVEIRA, 2005).

Na Figura 2 apresenta-se a Função discriminante 2 vs Função discriminante 1 para todas as amostras de argila estudadas e na Figura 3, as funções discriminantes com as amostras de cerâmica. Os resultados mostraram que a separação em ambos os casos é de 100%. Isto é, há uma nítida diferença na composição química entre os dois depósitos de argila. Contudo, com o propósito de se estabelecer a fonte da matéria-prima das cerâmicas, na base de dados foram incluídas as amostras de cerâmica e aplicou-se o método de análise discriminante. Como pode ser visto na Figura 2, as amostras de cerâmica agruparam-se no grupo das amostras do depósito A, o que indica ser a fonte da argila o depósito A.

O exemplo apresentado com dados reais, ilustra, claramente, a viabilidade de se utilizar o método de análise por ativação com nêutrons na determinação das concentrações elementares na argila e nas cerâmicas, para determinar a fonte da matéria-prima usada na fabricação

das peças cerâmicas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALAMIN, M. B., SPYROU, N. M. Semi-empirical determination of detector absolute efficiency in INAA of voluminous samples. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, v. 215, nº 2, p. 205-209, 1997.

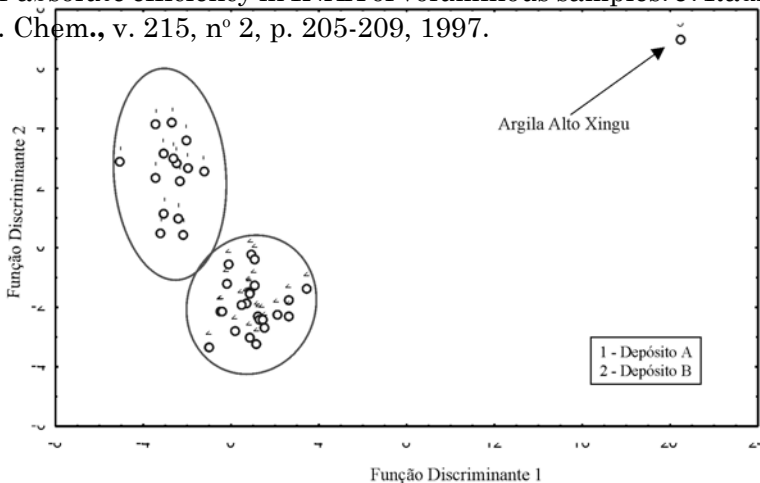


FIGURA 2. Funções discriminante dos depósitos de argila (A, B e Alto Xingu). A elipse representa um nível de confiança de 95%.

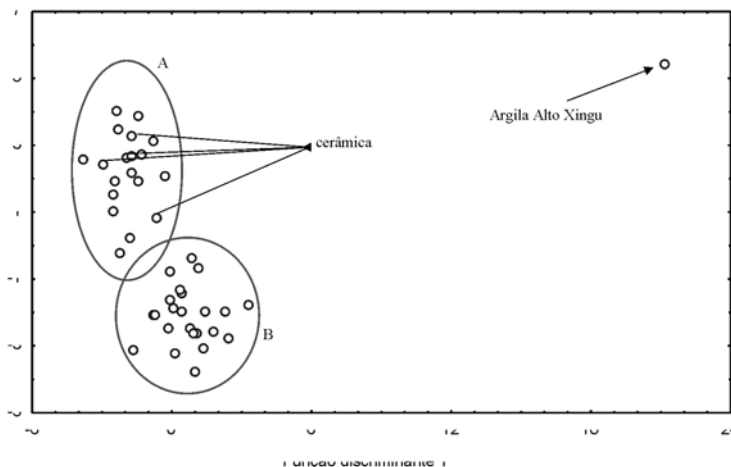


FIGURA 3. Funções discriminante dos depósitos de argila (A, B e Alto Xingu) e cerâmicas. A elipse representa um nível de confiança de 95%.

- ATTAS, M.; FOSSEY, J.M.; YAFFE, L. Corrections for drill-bit contamination in sampling ancient pottery for neutron activation analysis. *Archaeometry*, v. 26, n° 1, p. 104-107, 1984.
- BALLA, M., MOLNAR, Z., KOROS, A. Uncertainty budget and validation of NAA using reference materials. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, v. 259, n° 3, p. 395-400, 2004.
- BAXTER, M.J. Detecting multivariate outliers in artefact compositional data. *Archaeometry*, v. 41, n° 2, p. 321-338, 1999.
- BECKMAN, R.J.; COOK, R.D. Outlier. *Technometrics*, v. 25, n° 2, p. 119-163, 1983.
- BISHOP, R.L. Ceramic paste compositional chemistry: Initial observations of variation in the Tucson basin. *The Archaeology of San Xavier Bridge Site (AZBB:13-14) Tucson basin, Southern Arizona*. Tucson, 395-408, 1987.
- EINAX, J.W.; ZWANZIGER, H.W.; GEIB, S. *Chemometrics in Environmental analysis*. AQ Wiley, New York, 1997, p 171-175.
- GRUBBS, F.E. Sample criteria for testing outlying observations. *Ann. of Math. Statist.*, v. 21, p. 27-58, 1950.
- JOHNSON, R.A.; WICHERN, D.W. *Applied Multivariate Statistical Analysis*. 3.ed. Prentice Hall: New Jersey, 1992, p. 575-584.
- JOLLIFFE, I.T. Rotation of ill-defined principal components. *Appl. Statist. J. of the Royal Statist. Soc. Series C*, v. 38, n° 1, p. 139-147, 1989.
- JOLLIFFE, I.T.; JONES, B.; MORGAN, B.J.T. Identifying influential observations in hierarchical cluster analysis. *J. of Appl. Statist.*, v. 22, n° 1, p. 61-80, 1995.
- MASSART, D.L.; KAUFMAN, L. *The interpretation of analytical chemical data by the use of analysis*. John Wiley & Sons, New Jersey, 1983, p. 17-37.
- MOMMSEN, H.; KREUSER, A.; WEBER, J. A method for grouping pottery by chemical composition. *Archaeometry*, v. 30, p. 47-57, 1988.
- MUNITA, C.S.; PAIVA, R.P.; ALVES, M.A., OLIVEIRA, P.M.S.; MOMOSE, E.F. *Provenance study of archaeological ceramic*. *J. Trace and Microprobe Techn.*, v. 21, n° 4, p. 697-706, 2003.
- MUNITA, C.S.; SILVA, M.A.; SILVA, F.A.; OLIVEIRA, P.M.S. Archaeometric study of clay deposits from the indigenous land of the Asuriní do Xingu. *Instr. Sci. Technol.*, v. 33, p. 169-181, 2005.
- OLIVEIRA, P.M.S.; MUNITA C.S. Influência do valor crítico na detecção de valores discrepantes em arqueometria. In: 48ª REUNIÃO ANUAL

DA REGIÃO BRASILEIRA DA SOCIEDADE INTERNACIONAL DE BIOMETRIA, julho 07-11, Lavras, MG, 2003, p. 545-550.

PENNY, K.I. Appropriate critical values when testing for a single multivariate outlier by using the Mahalanobis distance. *Appl. Statist.*, v. 35, p.153-162, 1987.

RANKAMA, K; SAHAMA, T.G. *Geoquímica*. Aguilar, N.A. (Ed.), Madrid, 1962.

SAYRE, E.V.; DODSON, R.W. Neutron activation study of Mediterranean posherds. *Am. J. of Archaeol.*, v. 61, p. 35-41, 1957.

TÖLGYESSY, J., KYRS, M. *Radioanalytical Chemistry II*. John Wiley & Sons, New York, 1989, p. 21-27.

WILKS, S.S. Multivariate statistical outliers. *Sankhya*, v. 25, p. 407-426, 1963.

