

ARQUEOQUÍMICA APLICADA AO ESTUDO DE PIGMENTOS, DEPÓSITOS DE ALTERAÇÃO E PALEOSSSEDIMENTOS DO PIAUÍ

Luis Carlos Duarte Cavalcante

RESUMO

Este trabalho apresenta o estudo químico e mineralógico de pigmentos, depósitos de alteração e paleossedimentos do Estado do Piauí, conhecido mundialmente por numerosas pinturas antigas em paredões rochosos. Amostras foram investigadas por espectroscopia Mössbauer de transmissão na temperatura de 298 K, difração de raios-X, espectroscopia de energia dispersiva, microscopia eletrônica de varredura, análise elementar, termogravimetria, análise térmica diferencial, reação de complexação com tiocianato e espectroscopia de absorção UV-Vis. Um método eficiente para a análise de fósforo em sedimentos usando espectrofotometria de absorção UV-Vis foi validado e aplicado para determinar os teores de fósforo inorgânico, fósforo orgânico e fósforo total em paleossedimentos do Parque Nacional Serra da Capivara. As pinturas vermelhas em diversas tonalidades diferentes foram preparadas com ocre, essencialmente composto de uma mistura de argila e hematita, $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$. Os depósitos de alteração consistem principalmente de eflorescências salinas (são misturas de sais, $\text{KAl}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$, $\text{C}_2\text{CaO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, SiO_2 , cloretos e carbonatos), fuligem (carbono) e líquens. Os limites de detecção e quantificação foram $4,64 \times 10^{-3} \text{ mg L}^{-1}$ e $1,54 \times 10^{-2} \text{ mg L}^{-1}$, respectivamente. A recuperação (exatidão) do método variou de 95,75% a 105,70%. As concentrações de fósforo nos paleossedimentos variaram grandemente, mostrando seu potencial como indicador de atividade humana pré-histórica.

PALAVRAS CHAVES: Arqueoquímica, pigmentos pré-históricos, paleossedimentos, espectroscopia Mössbauer.

ABSTRACT

This work presents the chemical and mineralogical study of pigments, alteration deposits and palaeosediments from Piauí State, known worldwide for numerous ancient rock art sites. Samples were analyzed by transmission Mössbauer spectroscopy at a temperature of 298 K, X-ray diffraction, energy dispersive spectroscopy, scanning electronic microscopy, elemental analysis, thermogravimetry, differential thermal analysis, complexation reaction with thiocyanate and UV-Vis absorption spectroscopy. An efficient method for the analysis of phosphorus in sediments using UV-Vis absorption spectrophotometry was validated and applied to determine the inorganic phosphorus, organic phosphorus and total phosphorus contents in palaeosediments of the Serra da Capivara National Park. The red paintings in several different tonalities were prepared with ochre, essentially composed of a mixture of clay and hematite, $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$. The alteration deposits consist mainly of saline efflorescences (are mixtures of salts, $\text{KAl}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$, $\text{C}_2\text{CaO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$, SiO_2 , chlorides and carbonates), soot (carbon) and lichens. The detection and quantification limits were $4.64 \times 10^{-3} \text{ mg L}^{-1}$ and $1.54 \times 10^{-2} \text{ mg L}^{-1}$, respectively. The recovery (accuracy) of the method varied from 95.75% to 105.70%. The phosphorus concentrations in the palaeosediments ranged greatly, showing its potential as indicator of prehistoric human activity.

KEY WORDS: Archaeochemistry, prehistoric pigments, palaeosediments, Mössbauer spectroscopy.



Problemas de Conservação de Arte Rupestre

A beleza e autenticidade das pinturas e gravuras rupestres estão sujeitas a vários problemas de conservação, tanto naturais quanto antrópicos (Lage *et al.*, 2007; Figueiredo e Puccioni, 2006; Lage *et al.*, 2004/2005; Lage e Borges, 2003a e 2003b). A rocha suporte, em processo natural de degradação, está exposta à ação das chuvas, vento, sol, dentre outros fatores climáticos que provocam o aparecimento de eflorescência salina (depósito mineral) recobrando as pinturas ou arrastando partículas do pigmento, além de ninhos de vespas, galerias de cupins e dejetos de animais típicos da região, como o mocó (*Kerodon rupestris*), por exemplo. A eflorescência salina ocorre quando a rocha perde água de composição com a evaporação, pois essa água migra e arrasta os sais para a superfície, onde se depositam, cobrindo as pinturas e provocando a destruição da parede pintada. Esses depósitos salinos também podem resultar da água da chuva, que escorre do alto da parede e arrasta consigo sais solúveis e/ou insolúveis, pois ao evaporar deposita esses compostos na superfície rochosa.

Observa-se também corriqueiramente a presença de manchas escuras (depósitos de fuligem) oriundas quase sempre de queimadas no entorno dos suportes pintados ou gravados, bem como de líquens (manchas de cores variadas, em decorrência da associação simbiótica de fungos e algas ou cianobactérias), associados com a presença de umidade.

Plantas grimpantes, presas às rochas, também se constituem em grave problema de conservação, pois suas raízes abrem fissuras, ou preenchem aquelas já existentes no suporte, levando ao alargamento das mesmas e conseqüentemente causando deslocamentos, além de criarem um microclima favorável à proliferação de microorganismos, bem como podendo avançar sobre os painéis, recobrando as pinturas pré-históricas.

Justificativas para a Realização deste Trabalho

Os sítios arqueológicos são patrimônio cultural da humanidade, pois possuem, dependendo de sua característica, valor universal excepcional do ponto de vista científico, histórico, estético, etnológico ou antropológico.

É justo, portanto, que a população tenha acesso a esse bem cultural. Contudo, as ações antrópicas, associadas à degradação natural, ao intemperismo e aos diversos depósitos de alteração podem levar rapidamente ao completo desaparecimento desses sítios.

Dessa forma, um estudo, preferencialmente anterior à abertura para visitação pública, se faz necessário, pois os sítios arqueológicos, mais que locais de concentração de vestígios, são testemunhos do desenvolvimento cultural da humanidade e conseqüentemente da evolução das tecnologias, tanto as de sobrevivência como as ligadas à vida espiritual.

A crescente procura pelo turismo arqueológico exige um certo apressamento desses estudos, pois, além do aceleração das ações antrópicas, que destróem os testemunhos, como já relatado, há a carência de dados científicos sobre os vestígios contidos nos sítios pré-históricos, já que os visitantes mostram-se sempre muito interessados em informações sobre os pré-históricos.

O estudo de paleossedimentos pode explicar a ausência de vestígios orgânicos e pode fornecer, dentre outros dados, importantes marcadores de ocupação humana pré-histórica.

O uso de níveis de fósforo no solo, como indicador de atividade humana antiga, origina-se da premissa básica de que a deposição superficial de matéria orgânica, que contém fósforo orgânico, aumenta durante a ocupação humana.

Diversos trabalhos de geoarqueologia e geoquímica têm abordado o uso do fósforo como marcador de atividade humana (Beach *et al.*, 2006; Marwick, 2005; Terry *et al.*, 2004; Shahack-Gross *et al.*, 2004; Sarris *et al.*, 2004; Macphail *et al.*, 2004; Parnell *et al.*, 2002; Schlezinger e Howes, 2000; Costa e Kern, 1999), levando sempre em consideração o aumento da concentração das formas de fósforo, geralmente associadas com análises de concentração de nitrogênio, carbono orgânico e matéria orgânica. Holliday e Gartner (2007) reportaram recentemente que a ampla variedade de métodos desenvolvidos, tanto em ciência do solo quanto em arqueologia, para extrair e medir fósforo no solo, resulta em uma grande quantidade de dados e uma ampla forma de interpretações, mas também confusão considerável sobre a não apropriação de métodos e terminologia.

Assim sendo, uma validação de metodologia analítica para determinação das formas de fósforo nos sedimentos arqueológicos faz-se necessária, para maior segurança e confiabilidades dos resultados obtidos.

Os dados coletados servirão para ajudar a traçar um esboço da pré-história regional, o qual vem sendo completado de modo a permitir, ao término dos estudos multi e interdisciplinares, contar a história desde a chegada dos primeiros grupos humanos até os dias atuais (Guidon, 2003).



Objetivos

Face às justificativas apresentadas, o objetivo geral deste trabalho é:

- Estudar pigmentos, depósitos de alteração e paleossedimentos de sítios arqueológicos do Piauí.

Como objetivos específicos, pretende-se:

- Empregar técnicas analíticas como espectroscopia Mössbauer, espectroscopia de absorção molecular UV-visível, difratometria de raios-X do pó, espectroscopia de energia dispersiva, microscopia eletrônica de varredura, termogravimetria, análise térmica diferencial e análise elementar no estudo de vestígios arqueológicos, procurando conhecê-los tanto quanto possível;
- Validar metodologia analítica para determinar as concentrações de fósforo inorgânico total, fósforo orgânico e fósforo total em paleossedimentos, através de espectrometria de absorção molecular UV-visível;
- Determinar o pH das amostras de paleossedimentos, mediante o uso de solução de CaCl_2 ;
- Determinar acidez extraída com KCl por titulação volumétrica com NaOH;
- Examinar amostras sob lupa binocular e realizar corte estratigráfico.

Sítios Estudados

Morro dos Ossos

O sítio arqueológico Morro dos Ossos, localizado nas coordenadas 5°29'27" de latitude sul e 41°01'32" de longitude oeste, situa-se no município de São Miguel do Tapuio, região leste do Piauí, rica em remanescentes pré-históricos (Cavalcante *et al.*, 2005; IPHAN, 2004). Apesar do difícil acesso, este sítio já se encontra bastante antropizado, já que a população das áreas circunvizinhas o utilizam como local de pagamento de promessas, onde colocam cruzeiros, acendem velas, depositam ex-votos e soltam fogos de artifícios, pois na superfície há material ósseo que foi pintado utilizando-se pigmento de cor vermelha, na mesma tonalidade que as pinturas realizadas na parede do abrigo.

Trata-se de um pequeno abrigo sob rocha, localizado em alto de vertente, em cujo solo rochoso acham-se dispersas ossadas humanas pintadas em vermelho, pertencentes a vários indivíduos. Dentre os ossos observados verificou-se a presença de mandíbulas, fêmur, tíbias, patela e vértebras.

A parede do abrigo apresenta um painel pintado em vermelho com representações de segmentos paralelos de reta, pouco elaborados, sugerindo a utilização de ocre na forma de bastonete. A constituição arenítica do abrigo favorece o péssimo estado de conservação da parede com a presença de inúmeros depósitos de alteração e deslocamentos em diferentes espessuras. Ações antrópicas também têm contribuído para a depredação do sítio, especialmente pelo lixo deixado pelos peregrinos e prováveis ações vândalas de remoção de material arqueológico.

Apesar dos ossos estarem expostos ao ar livre, depositados diretamente no solo rochoso, sem a proteção de uma urna funerária, estão bem preservados, fato ocorrido provavelmente devido ao clima extremamente seco da região e ao solo ácido que não favorece a proliferação de microorganismos. Também não há evidência de nenhum tipo de marcas de agressão como cortes, perfurações ou fraturas nas ossadas. No entanto, não correspondem a esqueletos humanos completos, faltam alguns ossos, entre os quais os crânios, possivelmente em decorrência de vandalismo ou a presença de animais que porventura tenham estado no local.

Arco do Covão

Um dos maiores, mais belos e importantes sítios do Centro-Norte do Piauí, medindo 70 metros de comprimento, o Arco do Covão (coordenadas 3°25'18", de latitude sul, e 41°45'01", de longitude oeste), localiza-se em um ponto estratégico para os turistas que seguem rumo ao litoral piauiense. O abrigo, comportando cerca de 1000 pinturas pré-históricas, situa-se na Serra do Morcego, município de Caxingó. O cuidado com que foram realizados alguns dos grafismos, a grande dimensão e as formas variadas que apresentam são características que se sobressaem à análise do observador. Circundado por uma densa vegetação de palmeiras e um pequeno córrego que as permeia, o ambiente do sítio transmite ao visitante uma sensação de paz e o transporta ao passado. Um extenso arco rochoso completa o cenário representado pelo grande quadro artístico em que se transformou o paredão lateral, pontilhado de vermelho, às vezes combinado com o amarelo, no



qual o homem pré-histórico expressou, com desenvoltura, suas habilidades artísticas, sua cultura, seus sentimentos e os saberes de seu tempo.

Acredita-se que os autores das pinturas faziam incursões ao litoral, pois deixaram marcado na pedra o indício de que o conheciam: uma representação de lagosta, único exemplar do gênero nas pinturas pré-históricas da área. O emaranhado das formas indica que o local foi freqüentado por diferentes populações, em períodos sucessivos, aumentando assim a importância do mesmo para os estudos da pré-história.

O suporte rochoso do Sítio Arco do Covão é constituído por um arenito muito friável, cimentado com uma matriz feldspática, que se encontra em acelerado processo de degradação. Além disso, esse Sítio apresenta diversos problemas de conservação de arte rupestre, tais como galerias de cupins, ninhos de vespas e eflorações salinas.

Quando o Arco do Covão foi descoberto, em 1986, apresentava uma densa cortina de plantas grimpantes, tais como *Ficus* sp (Moraceae), *Philodendron* sp (Araceae) e *Begonia* sp (Begoniaceae), recobrando a maior parte dos painéis pré-históricos. Como consequência, um trabalho de limpeza foi realizado, entre 1997 e 1998, visando a retirada das raízes que avançavam gradativamente e já cobriam cerca de 90% das pinturas (Lage *et al.*, 1999).

Pedra do Castelo

O Sítio Pedra do Castelo é uma gruta que foi descoberta em 1796, distante 20 km da sede do município de Castelo do Piauí, nas coordenadas 5°12'16" de latitude sul e 41°40'38" de longitude oeste, possuindo cerca de 15 metros de altura e aproximadamente 300 de perímetro. A gruta contém vários salões escuros, interligados por corredores mais claros iluminados por uma abertura natural no teto (chamada de clarabóia). Uma grande sala atravessa a pedra de lado a lado e nela os mortos eram sepultados até poucos anos atrás. Outra sala menor – a dos anjos – servia de cemitério de crianças. Chega-se ao teto do monumento por meio de uma escada tosca, natural, escavada na própria pedra. Uma vez no topo, verifica-se que o teto é plano e revestido de capim agreste. Essas características fornecem ao local um misto de encantamento e magia, local de rituais fúnebres e ecumenismo, que consegue congrega diferentes formas de professar a fé.

A tradição oral atribui ao local um caráter fantasmagórico, de modo que os populares referem-se muito ao monumento, de forma lendária, como sendo um reino encantado.

Segundo uma lenda corrente ainda hoje, reis e princesas realizam ali festas barulhentas, cujos ruídos são ouvidos, às vezes, na calada da noite, por quem se arrisca a aproximar-se do “castelo”. Atualmente acontecem no sítio rituais católicos como missas, batizados e casamentos, além de rituais evangélicos e de umbanda. O monumento também recebe peregrinos que pagam promessas e acendem velas. Um dos fatos mais curiosos talvez seja o costume dos populares de fazer chá da Pedra do Castelo, pois a consideram milagrosa. É comum as pessoas raspem e/ou retirem fragmentos da rocha para fazer chá, na crença de ficarem curadas de males do corpo ou da alma.

No entanto, fato é que o Sítio Pedra do Castelo revela a presença do homem pré-histórico através das pinturas e gravuras rupestres ali deixadas nas paredes e teto do abrigo. Os artistas pré-históricos realizaram pinturas com as mais variadas formas, como grafismos puros e geometrizados, em diversas tonalidades de vermelho. Em alguns blocos do solo do abrigo foram executadas gravuras, utilizando-se a técnica da raspagem, fato que sugere a presença de grupos culturais diferentes no mesmo sítio. Pelas condições de habitabilidade que oferece, acredita-se que o local deve ter sido usado como moradia.

As práticas decorrentes da ocupação desordenada em tempos atuais, além de transformarem a Pedra do Castelo em cemitério e ponto de peregrinação, associadas à presença de animais domésticos, como suínos, caprinos e bovinos, revolveram o solo, danificando as camadas arqueológicas mais externas.

Mesmo não havendo qualquer estrutura que ofereça um mínimo de apoio para o turista, há muito a Pedra do Castelo consagrou-se como área de visita pública, apesar de estar em área de propriedade particular. Centenas de pessoas visitam o local, geralmente em ônibus alugados. Essa prática tem agravado muito os problemas de conservação, uma vez que o sítio não foi preparado para tal fim, nem tampouco há vigilância alguma, ficando o monumento geológico e as pinturas à mercê dos que desejam deixar marcada a sua passagem pelo local com alguma grafiteagem. A gravidade de tal prática é tamanha, que praticamente não existem mais grafismos pré-históricos intactos.

Letreiro dos Tanques I e II

Os sítios arqueológicos Letreiro dos Tanques I e II situam-se no município de Juazeiro do Piauí. O Sítio Letreiro dos Tanques I, localizado às margens do Riacho dos Tanques, nas coordenadas UTM 24M 0213848 e 9451496 N, é um abrigo sob rocha are-



nítica com pinturas de grafismos puros, realizados em diferentes tonalidades de vermelho e alaranjado. Além disso, também existem gravuras realizadas pela técnica de picoteamento (SEINFRA, 2006).

O Sítio Letreiro dos Tanques II, localizado nas coordenadas UTM 24M 0213814 e 9451454 N, é um abrigo sob rocha com pinturas rupestres miniaturizadas na cor vermelho-claro e possui grande quantidade de carimbos de mãos. Há também superposição de gravuras realizadas por picoteamento (SEINFRA, 2006).

Os dois sítios, de difícil acesso, encontram-se em avançado estado de degradação, possuindo diversos depósitos de alteração, tais como ninhos de vespas, galerias de cupins e depósitos minerais, alguns deles sobrepondo os registros rupestres.

Toca do Estevo III ou da Onça

A Toca do Estevo III ou da Onça (também chamada de Toca do Estevão III) foi descoberta em 1979, na região do Gongo, nas coordenadas UTML 781805 e UTMN 9045400. O abrigo pintado, com extensão de 40 m de comprimento, posicionado no sentido norte-sul, com abertura para o oeste, possui água em um caldeirão localizado a 800 m (Arnaud *et al.*, 1984).

Toca do Boqueirão do Sítio da Pedra Furada

A Toca do Boqueirão do Sítio da Pedra Furada (coordenadas UTML 768877 e UTMN 9022398) possui os vestígios mais antigos da presença humana nas Américas (Guidon, 2006; Santos *et al.*, 2003; Guidon *et al.*, 2002; Guidon e Delibrias, 1986). As paredes deste monumento da pré-história revelam um verdadeiro registro de comunicação que grupos humanos pintaram durante milênios, de sorte que a síntese visual desta história sobreviveu a violentas alterações climáticas e ações antrópicas.

O paredão está em avançado estado de desagregação e nos setores laterais aparecem afloramentos de sais responsáveis pelo desprendimento de estratos da superfície rochosa.

O abrigo possui aproximadamente 75 m de altura por 70 m de comprimento e as pinturas estão distribuídas sobre toda a parede em alturas variáveis em relação ao solo atual, chegando até a 8 m do chão. O sítio apresenta cerca de 1200 representações pictóricas figurativas nas cores amarela, cinza, branca e, predominantemente, vermelha (Lage e Borges, 2003b), pertencentes à Tradição Nordeste, e nele acham-se representadas as características dos diversos momentos evolutivos dessa tradição.

Toca do Fundo do Baixão da Pedra Furada

A Toca do Fundo do Baixão da Pedra Furada (coordenadas UTML 768622 e UTMN 9033591) é um pequeno abrigo com expressivas figuras humanas em ação e formas animais, como a onça. Um painel em especial chama a atenção neste sítio, pois retrata, com um grande domínio de perspectiva, uma fila de emas (http://www.fumdam.org.br/sitios/toca_fundo_bpf.asp).

Após dois meses intensivos de escavação no ano de 2001, foram evidenciados mais de 70 grafismos pintados na parte da parede que estava coberta por sedimentos. Duas lâminas metálicas de faca, de origem européia, fragmentos de cerâmica, carvões, fragmentos de conchas de rio e poucas peças líticas foram encontradas no decorrer da escavação.

Toca do Pinga da Escada

A Toca do Pinga da Escada está situada nas coordenadas UTML 755158 e UTMN 9053160, a 387 m de altitude. É um sítio de pinturas e gravuras rupestres, realizadas no paredão de um estreito *canyon*, que foi um dos afluentes da margem direita do rio fóssil da Serra Branca. A base do paredão, onde estão os painéis de arte rupestre, é protegida por um pequeno teto que forma um abrigo sob rocha de dimensões mínimas, de forma que a linha de chuva passa a 5 m do paredão (Guidon *et al.*, 2007).

A equipe de conservação de arte rupestre assinalou um problema afetando os painéis da Toca do Pinga da Escada: a umidade, durante a estação chuvosa, permite o crescimento de líquens sobre gravuras e pinturas. Durante a seca, os líquens morrem e formam uma película negra que cobre as figuras. Além disso, a parte superior do paredão está muito erodida e nas fendas se desenvolveram vegetais. As raízes de algumas dessas plantas desceram e atingiram a área com arte rupestre. (Guidon *et al.*, 2007).

Toca da Baixa do Paulino I

A Toca da Baixa do Paulino I é um abrigo descoberto em 1986, localizado na Serra Talhada, nas coordenadas UTML 767706 e UTMN 9023913, que possui grande quantidade de eflorescência salina branca avançando sobre as pinturas.



Toca da Igrejinha do Riacho do Boqueirão ou do Quincas

Este sítio, descoberto em 1983, está localizado nas coordenadas UTML 736618 e UTMN 9046237, no Riacho do Boqueirão.

Toca do Barrigudo

A Toca do Barrigudo, situada no Município de Coronel José Dias, nas coordenadas UTML 784137 e UTMN 9025716, localiza-se no Serrote da Bastiana, região do Parque Nacional Serra da Capivara.

Esta toca foi descoberta em 1998 e escavada em 2002, 2005 e 2006, evidenciando carvões, ossos de um *Scelidodon* e 4 sepultamentos humanos. A falta de colágeno não permitiu a datação dos esqueletos humanos.

O crânio, a mandíbula e os ossos dos membros do *Scelidodon* foram estudados por Guérin e Faure (2004), os quais demonstraram tratar-se de uma nova espécie, *Scelidodon piauiense* nov. sp., de sorte que esta descoberta aumenta muito a área de distribuição do gênero *Scelidodon* durante o Pleistoceno.

Toca da Pedra Solta da Serra Branca

A Toca da Pedra Solta da Serra Branca, descoberta em 1975, localiza-se no vale da Serra Branca, nas coordenadas UTML 753467 e UTMN 9051715. Este sítio foi escavado no ano de 2002, fornecendo vestígios líticos, cerâmicos e carvão, além de uma carapaça de tatu (em superfície).

Toca do Pau Dóia

A Toca do Pau Dóia foi descoberta em 2001, na Serra Branca. Trata-se de um abrigo situado nas coordenadas UTML 753916 e UTMN 9051389, escavado em dois setores, onde as pinturas encontravam-se quase soterradas. As escavações evidenciaram novas pinturas na parede e uma primeira camada de ocupação foi encontrada a 110 cm de profundidade, fornecendo 2 peças líticas e 4 amostras de carvão. Uma segunda camada ocorreu a 120 cm de profundidade, tendo sido encontradas duas peças líticas e 3 amostras de carvão. Em razão da instabilidade dos cortes, a escavação foi parada a 6 m de profundidade (Guidon *et al.*, 2002).

Lagoa da Jurubeba

A Lagoa da Jurubeba, descoberta em 2002, está localizada na Fazenda Jurubeba, nas coordenadas UTML 763999 e UTMN 9018764. Uma trincheira foi aberta e amostras de sedimentos foram coletadas entre 50 cm e 2,0 metros.

Metodologia e Procedimento Experimental

Toda a vidraria utilizada foi lavada com detergente e água de torneira, enxaguada com água destilada e posteriormente submersa em solução de ácido nítrico a 15% (v/v) e mantida por no mínimo 24 h nessas condições. Em seguida, o material foi enxaguado com água destilada e seco ao ar ou em estufa, quando conveniente.

Todas as soluções foram preparadas com reagentes de grau analítico (utilizados como fornecidos pelo fabricante) e água destilada ou outro solvente, quando conveniente.

Amostras

As amostras de pigmentos, depósitos de alteração (Tabela 1) e paleossedimentos (Tabela 2) foram coletadas, etiquetadas e armazenadas em sacos plásticos adequados. A massa das amostras de pigmentos foi da ordem do miligrama e a amostragem foi feita de preferência em áreas já degradadas, visando manter ao máximo a integridade das pinturas que constituem os painéis pré-históricos.



Tabela 1: Amostras de pigmentos e depósitos de alteração.

Sítio	Amostra	Descrição
Morro dos Ossos	SMO.05.01	Pigmento vermelho em osso humano
Arco do Covão	SAC.05.01	Pigmento vermelho-claro
	SAC.05.02	Pigmento vermelho, sobreposição
	SAC.05.03	Pigmento vermelho-escuro
	SAC.05.04	Pigmento vermelho-médio
	SAC.05.05	Pigmento vermelho-claro
	SAC.05.06	Pigmento vermelho-médio
	SAC.05.07	Pigmento amarelo e vermelho
	SAC.05.08	Pigmento amarelo
	SAC.05.09	Pigmento vermelho-médio
	SAC.05.10	Pigmento vermelho-médio a escuro
Pedra do Castelo	SPC.06.02	Pichação vermelho-escuro
	SPC.06.03	Pigmento vermelho-médio
	SPC.06.04	Pigmento vermelho-amarronzado
	SPC.06.05	Restos de parafina envelhecida
	SPC.06.07	Pigmento vermelho-alaranjado
	SPC.06.08	Pigmento vermelho-claro
	SPC.06.09	Mancha escura na rocha
	SPC.06.12	Eflorescência salina
Letreiro dos Tanques I	SLT(I).06.01	Pigmento vermelho-escuro
	SLT(I).06.04	Pigmento laranja
	SLT(I).06.05	Pigmento vermelho-claro
Letreiro dos Tanques II	SLT(II).06.07	Eflorescência salina
Toca do Estevo III ou da Onça	SCAP.06.15	Pigmento vermelho-claro
	SCAP.06.16	Pigmento vermelho-escuro
	SCAP.06.17	Eflorescência salina branca
Toca do Boqueirão do Sítio da Pedra Furada	SCAP.06.02(1)	Eflorescência salina branca próxima ao veado branco
	SCAP.06.02(2)	Eflorescência salina branca próxima ao veado vermelho
Toca do Fundo do Baixão da Pedra Furada	SCAP.06.03	Eflorescência salina branca
Toca do Pinga da Escada	SCAP.06.10	Pigmento vermelho-escuro
	SCAP.06.11	Pigmento vermelho-médio
	SCAP.06.12	Mancha preta
	SCAP.06.13	Mancha verde
Toca da Baixa do Paulino I	SCAP.06.01	Eflorescência salina branca com mancha verde
Toca da Igrejinha	SCAP.06.07	Mancha preta

Tabela 2: Amostras de paleossedimentos.

Sítio	Amostra	Amostra
Toca do Barrigudo	77321	77323
	77322	77324
Toca da Pedra Solta da Serra Branca	77432	76379
	77447	76380
Lagoa da Jurubeba	77313	77315
	77314	77316
Toca do Pau Dóia	76464	76473
	76465	76474
	76906	76489
	76907	76490
	76908	76491
	76909	76492
	76942	76493

Para as análises de fósforo, os sedimentos foram peneirados em malha de 75 μm , para eliminar o efeito de diluição das frações grosseiras. Os grãos menores que 75 μm são freqüentemente considerados como a porção geoquimicamente ativa de sedimentos (Bostan *et al.*, 2000; Burrus *et al.*, 1989; Williams *et al.*, 1978). Assim sendo, as medidas realizadas com as demais técnicas analíticas também foram feitas nessa mesma fração de tamanho de grão. Apenas as determinações de pH, alumínio e algumas medidas Mössbauer foram realizadas na terra fina seca ao ar.

Todas as amostras analisadas e reagentes utilizados foram manipulados nas balanças analíticas Kern, modelo 410, Perkin Elmer, modelo AD-6 e Shimadzu, modelo Libron AEG-45 SM.

Para auxiliar na abertura das amostras de sedimentos, utilizou-se um agitador mecânico Certomat, modelo MO e todas as determinações foram feitas no mínimo em triplicata.

Análises dos Pigmentos e Depósitos de Alteração

As amostras coletadas foram analisadas com as técnicas espectroscopia Mössbauer, difração de raios-X (método do pó), microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de energia dispersiva (EDS), análise elementar e espectroscopia de absorção molecular UV-visível, esta última precedida de reações de complexação com tiocianato. Além disso, foram realizados exames sob lupa binocular e microscópio óptico,



corte estratigráfico, medidas de ponto de fusão, testes de solubilidade e ensaios analíticos qualitativos para verificar a presença dos íons cloreto e carbonato.

Espectroscopia Mössbauer do ^{57}Fe

Os espectros Mössbauer foram obtidos a 298 K (temperatura do ambiente), em um espectrômetro convencional de geometria de transmissão com aceleração constante de uma fonte de ^{57}Co em matriz de Rh, com ~ 25 mCi de atividade. O deslocamento isomérico foi corrigido em relação ao αFe , padrão também usado para a calibração da escala de velocidade Doppler. Os dados coletados foram ajustados por um algoritmo pelo método dos mínimos quadrados, com o uso do programa de computador NORMOS-90 (programa de computação escrito por R. A. Brand, Laboratorium für Angewandte Physik, Universität Duisburg, D-47048, Duisburg-Germany).

Difração de raios-X

A identificação das fases cristalinas presentes nas amostras foi realizada com o auxílio de um difratômetro Rigaku, modelo Geigerflex, com tubo de cobalto ($\text{Co K}\alpha$, $\lambda = 0,17889$ nm), tensão de 32,5 kV e corrente de 25,0 mA. A varredura foi feita no intervalo de 4 a 80° (2θ), com velocidade de 4° (2θ)/min.

Microscopia eletrônica de varredura

As micrografias de microscopia eletrônica de varredura foram obtidas em um equipamento JEOL, modelo JSM-840A, operando com tensão de 15 kV e corrente de 60 pA. Previamente as amostras foram depositadas em fita de carbono dupla face e em seguida levadas para um evaporador a vácuo Hitachi, modelo HUS-4GB, no qual se fez passar uma corrente de 40-50 A, para evaporar carbono e formar uma película de espessura de ~ 250 Å. O vácuo aplicado foi da ordem de 2×10^{-5} a 2×10^{-6} torr de pressão e a camada de carbono foi depositada com a função de permitir a passagem da corrente elétrica e dissipar calor. Algumas amostras foram metalizadas com ouro em um evaporador Edwards Pirani S01 Scancoat Six, com potência de 15 kV, corrente de 35 A e pressão de $\sim 5 \times 10^{-2}$ torr, durante ~ 20 segundos.

Espectroscopia de energia dispersiva

Os espectros EDS foram coletados em um equipamento JEOL, modelo JXA-8900RL, com energia de 15,0 keV, potencial de aceleração de 15,0 kV e corrente de feixe de 12 nA. Neste caso também as amostras foram previamente preparadas com uma película de carbono. A obtenção dos mapas químicos foi feita por mapeamento de 1024 x 1024 pontos, com tempo de análise de 50,0 ms por ponto.

Análise elementar

Os dados de carbono, hidrogênio e nitrogênio foram coletados em um analisador elementar CHNS/O Perkin Elmer, modelo 2400 Series II, com as amostras acondicionadas em cadinhos de estanho.

Espectroscopia de absorção molecular na região ultravioleta-visível

A análise química qualitativa para verificar a presença do ferro consistiu de ataque ácido com HCl 6 mol L⁻¹, durante 3 horas, e posterior acréscimo do agente complexante, NH₄SCN 1 mol L⁻¹. O produto resultante da reação foi investigado por espectroscopia de absorção molecular UV-visível. Os espectros eletrônicos foram coletados em um espectrofotômetro Hitachi de feixe duplo no tempo, modelo U-3000, operando com lâmpadas de deutério e tungstênio, troca de lâmpadas em $\lambda = 350,00$ nm, abertura de fenda de 1 e 2 nm, voltagem de 200 V e cubetas de quartzo de 1 cm de caminho óptico, como recipientes para leitura das amostras. As varreduras foram realizadas geralmente no intervalo de 1.000 a 200 nm, com velocidade de 600 nm min⁻¹, obedecendo a intervalos de amostragem de 1 nm.

Exame sob lupa binocular

O exame sob lupa binocular foi realizado em um equipamento Zeiss, modelo Ste-mi 2000-C, com capacidade de aumento de até 50 vezes.

Cortes estratigráficos

Para a obtenção dos cortes estratigráficos, as amostras de pigmento foram imersas em uma resina, obtida pela mistura do monômero metil metacrilato com o polímero metil metacrilato, e após corte transversal e polimento com solução de hidróxido de alumínio, as camadas pintadas foram observadas em um microscópio óptico Coleman, modelo XSZ.



Ponto de fusão

A determinação do ponto de fusão foi realizada unicamente para a amostra de restos de parafina envelhecida (SPC.06.05), em um aparelho de ponto de fusão da Microquímica, modelo MQAPF-301, e as medidas foram obtidas com uma taxa de aquecimento de $1\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$. Como controle, utilizou-se parafina histológica padrão e, para efeito de comparação, medidas também foram executas com uma vela comercial, adquirida no comércio local há três anos.

Testes de solubilidade

Os ensaios de solubilidade foram realizados com as amostras de eflorescências salinas, submetidas a solventes como água destilada, $\text{HCl } 3\text{ mol L}^{-1}$, CCl_4 , etanol, $\text{NaOH } 0,1\text{ mol L}^{-1}$, $\text{HNO}_3\text{ } 1,0\text{ mol L}^{-1}$ e concentrado, acetona, $\text{H}_2\text{SO}_4\text{ } 1,0\text{ mol L}^{-1}$ e concentrado e $\text{NH}_4\text{OH } 1,0\text{ mol L}^{-1}$ e concentrado.

Ensaio qualitativos

Os ensaios qualitativos para verificar a presença dos íons cloreto e carbonato foram realizados com as eflorescências salinas. No caso do cloreto, algumas gotas de $\text{AgNO}_3\text{ } 0,5\text{ mol L}^{-1}$ foram acrescentadas aos extratos aquosos das amostras, formando-se um precipitado branco leitoso, em casos positivos. O ensaio para o carbonato consistiu em um ataque ácido às amostras com algumas gotas de $\text{HCl } 6\text{ mol L}^{-1}$, provocando borbulhamento em decorrência do desprendimento de gás carbônico (Baccan *et al.*, 1990).

Análises dos Paleossedimentos

Os sedimentos foram estudados através das técnicas espectroscopia de absorção molecular UV-visível, espectroscopia Mössbauer do ^{57}Fe , difração de raios-X do pó, espectroscopia de energia dispersiva, microscopia eletrônica de varredura, termogravimetria, análise térmica diferencial e análise elementar. Além disso, foram realizadas medidas de pH e determinada a acidez extraída com KCl. Também foram realizados ensaios qualitativos com ataque ácido para verificar a presença de carbonato.

O procedimento experimental foi semelhante e os equipamentos foram utilizados nas mesmas condições operacionais das análises de pigmentos e depósitos de alteração, exceto para as medidas de termogravimetria e análise térmica diferencial, em que foi utilizada

uma termobalança TG/DTA Netzsch, modelo STA 409 EP. O estudo térmico foi realizado no intervalo de 30 a 950 °C, a uma taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹, com as amostras acondicionadas em cadinhos de alumina, sob um fluxo de ar de 100 mL min⁻¹.

Após extração com ácido mineral, os teores de fósforo inorgânico total, fósforo orgânico e fósforo total foram quantificados, por interpolação contra uma curva de calibração, mediante o uso de espectrometria de absorção molecular na região UV-visível.

Medidas de pH

Pesou-se 10,00 g de cada amostra, aos quais foram acrescentados 25,00 mL de CaCl₂ 0,01 mol L⁻¹, agitando-se por 40 minutos a 130 rpm e deixando-se em repouso por 1 h. Fez-se então a calibração do medidor de pH com as soluções tampão de pH 7,00 e 4,01, medindo-se em seguida o pH das amostras após a decantação (Raij *et al.*, 1987).

As medidas foram coletadas em um medidor de pH da WTW, modelo pH 330i/SET e a solução de CaCl₂ 0,01 mol L⁻¹ teve o pH mantido entre 5 e 6,5, como recomendado por Raij *et al.* (1987).

Determinação da acidez potencial (Al³⁺ + H⁺)

Tomou-se 10,00 g de cada amostra e acrescentou-se 100,00 mL de solução de KCl 1,00 mol L⁻¹, agitando-se por 40 minutos a 140 rpm e deixando-se em repouso por 24 h. Passado esse tempo, pipetou-se uma alíquota de 25,00 mL do extrato sobrenadante, acrescentou-se 3 gotas de azul de bromotimol a 1% e fez-se, então, a titulação com NaOH 0,0250 mol L⁻¹ (Raij *et al.*, 1987).

A solução de KCl a 1,00 mol L⁻¹ teve o pH de extração mantido em 5,5 ou pouco menos. O indicador azul de bromotimol a 1% foi preparado em metanol. A solução de NaOH 0,0250 mol L⁻¹ foi padronizada com ftalato ácido de potássio, previamente seco em estufa e esfriado em dessecador, tendo fenolftaleína alcoólica como indicador.

Determinação das concentrações de fósforo inorgânico, orgânico e total

O detalhamento do procedimento experimental para a determinação das concentrações das diferentes formas de fósforo não será mostrado aqui, pois uma publicação em separado está sendo preparada com a finalidade de divulgar a metodologia empregada. Contudo, pode-se adiantar que o método utilizado é uma adaptação do método de Murphy



e Riley (1962), para determinação de fósforo em águas naturais, o qual consiste de uma solução acidificada de molibdato de amônio contendo ácido ascórbico e uma pequena quantidade de antimônio, que ocasiona a formação e redução do ácido fosfomolibdico. O máximo de absorção do azul de fosfomolibdênio formado na presença de antimônio ocorre em ~880 nm.

A validação da metodologia analítica para determinar fósforo em sedimentos arqueológicos foi realizada considerando-se a linearidade da curva analítica (estimada através da análise de regressão linear pelo método dos mínimos quadrados), o limite de detecção (obtido pela realização de mais de 40 leituras do branco, coletadas em 7 datas diferentes, num intervalo de 11 dias entre a primeira e a última análise), o limite de quantificação e os ensaios de recuperação. Também realizou-se a otimização do tempo de formação e estabilidade do azul de fosfomolibdênio formado na presença de antimônio, da quantidade de massa da amostra a ser utilizada, tempo de obtenção do extrato e escolha do melhor extrator.

Extração do fósforo dos sedimentos

A extração direta de fósforo da amostra com ácido mineral fornece o fósforo inorgânico total. Se o extrato for separado e o resíduo sólido for calcinado e novamente submetido à extração com ácido mineral, fornecerá o fósforo orgânico. O fósforo total (soma do fósforo inorgânico total com o fósforo orgânico) é obtido quando a amostra é previamente calcinada e em seguida submetida ao processo de extração com ácido mineral (Marins *et al.*, 2007; Ogrinc e Faganeli, 2006; Nora *et al.*, 2006; Bostan *et al.*, 2000; Schlezinger e Howes, 2000; Williams *et al.*, 1976).

Aplicação analítica do método validado

Após a validação, o método foi utilizado para determinar as concentrações de fósforo inorgânico total, fósforo orgânico e fósforo total em 26 amostras de paleossedimentos (listadas na Tabela 1) de sítios arqueológicos da região do Parque Nacional Serra da Capivara.

Resultados

Aqui é impossível a apresentação dos dados obtidos e a discussão dos mesmos, uma vez que tanto o número de sítios estudados quanto o de amostras analisadas é relativamente elevado. Oportunamente os resultados estão sendo divulgados para a comunidade científica e para a sociedade. Até o presente momento já foram redigidos cinco artigos que se encontram disponíveis na literatura:

- Conservação de sítios de arte rupestre: resultados preliminares do estudo químico de pigmentos e depósitos de alteração no sítio Toca do Pinga da Escada (Cavalcante *et al.*, 2008a);
- Pedra do Castelo: arqueologia, fé, mistério e encantamento (Cavalcante *et al.*, 2008b);
- Estudo químico e espectroscópico dos pigmentos pré-históricos do sítio de arte rupestre Arco do Covão, Piauí, Brasil (Cavalcante *et al.*, 2008c);
- Análise química de pigmento vermelho em osso humano (Cavalcante *et al.*, 2008d);
- Eflorescências salinas na Toca do Boqueirão da Pedra Furada e Toca do Fundo do Baixão da Pedra Furada (Cavalcante *et al.*, 2007a).

Além destes, mais dois artigos já estão aceitos para publicação e brevemente poderão ser consultados:

- Letreiro dos Tanques I e II: problemas de conservação e análises químicas de pigmentos e eflorescência salina (Cavalcante *et al.*, 2008e);
- Análise de depósitos de alteração da Toca da Baixa do Paulino I e Toca da Igrejinha do Riacho do Boqueirão, Parque Nacional Serra da Capivara, Piauí, Brasil (Cavalcante *et al.*, 2008f).

A divulgação prévia dos resultados coletados e do andamento das análises foi realizada em eventos científicos locais, nacionais e internacionais. A participação nos congressos gerou doze apresentações (pôsteres e comunicações), com os dados publicados na forma de resumo ou como trabalho completo. Destes, alguns merecem destaque:



- Mössbauer analysis of archaeological sediments from prehistoric sites in Piauí, Brazil (Cavalcante *et al.*, 2008g);
- Análise química de pigmentos do sítio Arco do Covão, norte do Piauí (Cavalcante *et al.*, 2007b);
- Análise química de pigmento vermelho em osso humano (Cavalcante *et al.*, 2007c);
- Fósforo inorgânico, orgânico e total como indicadores de ocupação humana pré-histórica (Cavalcante e Lage, 2007).

Muitos resultados ainda precisam ser divulgados e isto está ocorrendo conforme os manuscritos são elaborados e enviados para a editoria de periódicos de arqueologia ou de áreas correlatas.

Considerações Finais

Pigmentos pré-históricos

Os resultados da complexação com tiocianato e espectroscopia de absorção molecular UV-visível revelaram que os pigmentos pré-históricos são constituídos à base de ferro. A microanálise por energia dispersiva e os mapas químicos evidenciaram uma associação entre este metal e o oxigênio, além de elementos característicos de argilo-minerais, indicando tratar-se de ocre, composto essencialmente de uma mistura de hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) com um pouco de argila. A identificação da composição química do pigmento vermelho que recobre os ossos humanos do Morro dos Ossos é um exemplo bem-sucedido da aplicação dessas técnicas, associadas com a microscopia eletrônica de varredura e difração de raios X.

A espectroscopia Mössbauer de transmissão e a microscopia eletrônica de varredura confirmaram a presença da hematita como sendo responsável pela cor vermelha presente nas pinturas do Sítio Arco do Covão.

Os cortes estratigráficos e as observações em lupa binocular sugerem que os pigmentos foram aplicados na forma líquida e que não houve preparação do suporte rochoso para receber o filme pictórico.

Constatou-se ainda que as diferentes tonalidades de vermelho são resultantes de camadas pigmentantes com diferentes espessuras de matéria corante.

Depósitos de alteração

As eflorescências salinas, em sua quase totalidade, apresentaram material de baixa cristalinidade, de forma que isto dificultou relativamente a determinação de sua constituição química. Embora, ensaios qualitativos tenham permitido identificar a presença de cloretos e carbonatos, em geral, esses depósitos de alteração mostraram-se insolúveis nos solventes testados. Dentre os depósitos minerais de maior cristalinidade, a difração de raios X identificou reflexos cristalográficos do oxalato de cálcio hidratado, sulfato de alumínio e potássio hidratado e quartzo.

As análises por EDS revelaram que as microfibras sobre as pinturas do Sítio Arco do Covão, verificadas na microscopia eletrônica de varredura, são constituídas predominantemente de carbono, supostamente oriundo de restos de material orgânico na forma de micro-raízes de plantas grimpantes.

A associação de microanálise por energia dispersiva, análise elementar, ensaios químicos qualitativos e observações sob lupa binocular mostrou-se muito útil no estudo das manchas escuras.

As manchas verde e preta presentes na Toca do Pinga da Escada parecem ser oriundas de líquens. As evidências experimentais apontaram a presença de carbonato sob a mancha preta, sugerindo que esse depósito salino esteja matando os líquens verdes e compondo o biofilme preto juntamente com os líquens mortos.

A mancha preta da Toca da Igrejinha do Riacho do Boqueirão ou do Quincas foi identificada como fuligem, provavelmente oriunda de fogueiras feitas por caçadores.

Paleossedimentos

O estudo dos paleossedimentos evidenciou basicamente a presença de hematita (identificada por espectroscopia Mössbauer), quartzo e caulinita (detectados por difração de raios X) e a análise térmica mostrou eventos que indicam uma perda de massa relativa à desidratação e mudança de fase da caulinita para metacaulinita.

A análise elementar comprovou grande diferença no teor de carbono de algumas amostras coletadas no mesmo nível arqueológico, revelando que as maiores concentrações do elemento estão presentes em manchas escuras, associadas a vestígios arqueológicos.



Os maiores valores de pH foram encontrados na Toca do Barrigudo, comprovando que os sedimentos são favoráveis à preservação de restos humanos, como os quatro sepulcros resgatados de camadas arqueológicas deste sítio.

A acidez potencial ($\text{Al}^{3+} + \text{H}^+$) mostrou-se mais elevada na Toca da Pedra Solta da Serra Branca e a existência de algumas correlações foi verificada entre pH, profundidade de coleta e acidez potencial nas amostras da Lagoa da Jurubeba, verificando-se que o aumento de profundidade das amostras implica diretamente diminuição do pH e aumento da acidez potencial.

A validação da metodologia analítica para determinar as concentrações das formas de fósforo nas amostras de paleossedimentos forneceu um gráfico de calibração que mostrou boa linearidade entre concentrações de fósforo de 0,0929 e 0,6194 mg L⁻¹, com um coeficiente de correlação linear de 0,99984.

Os limites de detecção e quantificação foram 4,64x10⁻³ mg L⁻¹ e 1,54x10⁻² mg L⁻¹, respectivamente. Verificou-se que o azul de fosfomolibdênio formado na presença de antimônio possui uma cinética de formação razoavelmente rápida e que apresenta boa estabilidade pelo menos por 1 h. Observou-se que a quantidade de 0,1000 g de massa de amostra é suficiente para fornecer um resultado satisfatório, mas que o tempo de obtenção do extrato não pode ser inferior a 16 h. A escolha do melhor extrator foi baseada tanto em resultados experimentais quanto na maior disponibilidade e facilidade de acesso ao reagente.

A taxa de recuperação entre 95,75 e 105,70% conferiu boa exatidão ao método e foi considerada excelente.

A aplicação do método validado em amostras de paleossedimentos da região do Parque Nacional Serra da Capivara apontou as maiores concentrações de fósforo na Toca do Barrigudo, sendo que estes resultados estão coerentes com os vestígios encontrados neste sítio, testemunhos incontestes de atividade humana pré-histórica.

Observações gerais

É importante enfatizar o uso pioneiro da espectroscopia Mössbauer do ⁵⁷Fe na análise de material arqueológico do Piauí, especialmente pela identificação dos minerais contendo ferro. Mesmo que esta técnica tenha sido utilizada na investigação de pigmentos de pinturas rupestres pré-históricas de um único sítio (Arco do Covão), percebe-se cla-

ramente o futuro promissor para a obtenção de resultados inéditos, para a caracterização químico-mineralógica.

Finalmente, é importante enfatizar que a metodologia de análise utilizada neste trabalho mostrou-se satisfatória para o estudo de pigmentos de arte rupestre, pois amostras da ordem do miligrama são suficientes, de forma que, no processo de amostragem, os painéis gráficos são preservados ao máximo, uma vez que são testemunhos da atividade humana pré-histórica.

Luis Carlos Duarte Cavalcante

Curso de Arqueologia e Conservação de Arte Rupestre, CCN

Universidade Federal do Piauí

cavalcanteufpi@yahoo.com.br



Referências Bibliográficas

- ARNAUD, M.-B.; EMPERAIRE, L.; GUIDON, N.; PELLERIN, J. 1984 *L'Aire archéologique du sud-est du Piauí (Brésil)*. Paris: Éditions Recherche sur les Civilisations, v. 1: le milieu et les sites, "Synthèse" n. 16, 118 p.
- BACCAN, N.; ALEIXO, L. M.; STEIN, E.; GODINHO, O. E. S. 1990. *Introdução à semimicroanálise qualitativa*. 4 ed., Campinas: Editora da Unicamp, 295 p.
- BEACH, T.; DUNNING, N.; LUZZADDER-BEACH, S.; COOK, D. E.; LOHSE, J. 2006. Impacts of the ancient Maya on soils and soil erosion in the central Maya Lowlands. *Catena*, v. 65, p. 166-178
- BOSTAN, V.; DOMINIK, J.; BOSTINA, M.; PARDOS, M. 2000. Forms of particulate phosphorus in suspension and in bottom sediment in the Danube Delta. *Lakes and Reservoirs: Res. Man.*, v. 5, p. 105-110
- BURRUS, D.; THOMAS, R. L.; DOMINIK, J.; VERNET, J.-P. 1989. Recovery and concentration of suspended solids in the upper Rhone river by continuous flow centrifugation. *Hydrol. Processes*, v. 3, p. 65-74
- CAVALCANTE, L. C. D.; ABREU, R. R. S.; LAGE, M. C. S. M.; FABRIS, J. D. 2008a. Conservação de sítios de arte rupestre: resultados preliminares do estudo químico de pigmentos e depósitos de alteração no sítio Toca do Pinga da Escada. *Revista de Arqueologia*, v. 21, n. 2, p. 41-50
- CAVALCANTE, L. C. D.; ABREU, R. R. S.; LAGE, M. C. S. M.; FABRIS, J. D. 2008f. Análise de depósitos de alteração da Toca da Baixa do Paulino I e Toca da Igrejinha do Riacho do Boqueirão, Parque Nacional Serra da Capivara, Piauí, Brasil. *Revista Brasileira de Arqueometria, Restauração e Conservação*, (Aceito para publicação)
- CAVALCANTE, L. C. D.; ABREU, R. R. S.; LAGE, M. C. S. M.; FABRIS, J. D.; PINTO, C. O. B. M. 2007a. Eflorescências salinas na Toca do Boqueirão da Pedra Furada e Toca do Fundo do Baixão da Pedra Furada. *Canindé – Revista do Museu de Arqueologia de Xingó*, n. 10, p. 239-249
- CAVALCANTE, L. C. D.; FARIAS FILHO, B. B.; SANTOS, L. M.; FONTES, L. M.; LAGE, M. C. S. M.; FABRIS, J. D. 2008e. Letreiro dos Tanques I e II: problemas de conservação e análises químicas de pigmentos e eflorescência salina. *Revista Brasileira de Arqueometria, Restauração e Conservação*, (Aceito para publicação)
- CAVALCANTE, L. C. D.; LAGE, M. C. S. M. 2007. Fósforo inorgânico, orgânico e total como indicadores de ocupação humana pré-histórica. In: CONGRESSO INTERNACIONAL DA SAB, 1/CONGRESSO DA SAB, 14/ENCONTRO DO IPHAN E ARQUEÓLOGOS, 3., 2007, Florianópolis. Anais... Florianópolis: Sociedade de Arqueologia Brasileira, p. 1.
- CAVALCANTE, L. C. D.; LAGE, M. C. S. M.; FABRIS, J. D. 2008d. Análise química de

- pigmento vermelho em osso humano. *Química Nova*, v. 31, n. 5, p. 1117-1120
- CAVALCANTE, L. C. D.; LAGE, M. C. S. M.; FABRIS, J. D. 2007c. Análise química de pigmento vermelho em osso humano. In: CONGRESSO INTERNACIONAL DA SAB, 1/CONGRESSO DA SAB, 14/ENCONTRO DO IPHAN E ARQUEÓLOGOS, 3., Florianópolis. Anais. Florianópolis: Sociedade de Arqueologia Brasileira, p. 1-10.
- CAVALCANTE, L. C. D.; LAGE, M. C. S. M.; NASCIMENTO, A. C. B. C.; CHIARA, V. 2005. Estudo de pigmento em osso humano do Sítio Morro dos Ossos, Piauí. *Mneme – Rev. Humanidades*, Caicó, v. 7, n. 18, p. 534-551
- CAVALCANTE, L. C. D.; LAGE, M. C. S. M.; PEREIRA, M. C.; FABRIS, J. D. 2008c. Estudo químico e espectroscópico dos pigmentos pré-históricos do sítio de arte rupestre Arco do Covão, Piauí, Brasil. *International Journal of South American Archaeology*, n. 3, p. 59-66
- CAVALCANTE, L. C. D.; LAGE, M. C. S. M.; SANTOS, L. M.; FARIAS FILHO, B. B.; FONTES, L. M. 2008b. Pedra do Castelo: arqueologia, fé, mistério e encantamento. *Clio Arqueológica*, v. 1, n. 22, p. 215-229
- CAVALCANTE, L. C. D.; LAGE, M. C. S. M.; YOSHIDA, M. I.; FABRIS, J. D. 2008g. Mössbauer analysis of archaeological sediments from prehistoric sites in Piauí, Brazil. In: LATIN AMERICAN CONFERENCE ON THE APPLICATIONS OF THE MÖSSBAUER EFFECT, 11., 2008g, La Plata. Anais La Plata: s/d, p. 25.
- CAVALCANTE, L. C. D.; OLIVEIRA, K. B. S.; LAGE, M. C. S. M.; FABRIS, J. D.; PEREIRA, M. C. 2007b. Análise química de pigmentos do sítio Arco do Covão, norte do Piauí. In: CONGRESSO INTERNACIONAL DA SAB, 1/CONGRESSO DA SAB, 14/ENCONTRO DO IPHAN E ARQUEÓLOGOS, 3., 2007b, Florianópolis. Anais... Florianópolis: Sociedade de Arqueologia Brasileira, p. 1-9.
- COSTA, M. L. da; KERN, D. C. 1999. Geochemical signatures of tropical soils with archaeological black earth in the Amazon, Brazil. *J. Geochem. Explor.*, v. 66, p. 369-385
- FIGUEIREDO, D.; PUCCIONI, S. (Org.). 2006. *Consolidação estrutural da Toca da Entrada do Pajauí: diagnóstico e proposta de intervenção*. Teresina: IPHAN, 123 p.
- GUÉRIN, C.; FAURE, M. 2004. *Scelidodon piauiense* nov. sp., nouveau Mylodontidae Scelidothériinae (Mammalia, Xenarthra) du Quaternaire de la région du parc national Serra da Capivara (Piauí, Brésil). *C. R. Palevol*, v. 3, p. 35-42
- GUIDON, N. 2006. Pedra Furada: uma revisão. In: SIMPÓSIO INTERNACIONAL O POVOAMENTO DAS AMÉRICAS, 2., 2006, São Raimundo Nonato. Artigos e resumos. São Raimundo Nonato: Fundação Museu do Homem Americano, p. 1-8.
- GUIDON, N. 2003. Arqueologia da região do Parque Nacional Serra da Capivara – Sudeste do Piauí. *Com Ciência*, n. 47, setembro
- GUIDON, N.; BUCO, C. A.; IGNÁCIO, E., 2007. Toca do Pinga da Escada - nota prévia.



- Fundamentos*, v. 1, n. 6, p. 39-51
- GUIDON, N.; DELIBRIAS, G. 1986. Carbon-14 dates point to man in the Americas 32,000 years ago. *Nature*, v. 321, p. 769-771
- GUIDON *et al.* Relatório CNPq 2002 – PRONEX / FUMDHAM, 2002. p. 11-12.
- GUIDON, N.; PESSIS, A.-M.; PARENTI, F.; GUÉRIN, C.; PEYRE, E.; SANTOS, G. M., 2002. Pedra Furada, Brazil: paleoindians, paintings, and paradoxes. *Athena Review*, v. 3, n. 2, p. 42-52
- HOLLIDAY, V. T.; GARTNER, W. G., 2007. Methods of soil P analysis in archaeology. *J. Archaeological Sci.*, v. 34, p. 301-333
- < http://www.fumdhm.org.br/sitios/toca_fundo_bpf.asp >. Acesso em: 22 nov. 2007.
- IPHAN – INSTITUTO DO PATRIMÔNIO HISTÓRICO E ARTÍSTICO NACIONAL, 2004. Ministério da Cultura. *Cadastramento e mapeamento de sítios arqueológicos do Piauí*, 9ª Etapa
- LAGE, M. C. S. M.; BORGES, J. F., 2003a. A conservação de sítios de arte rupestre e a necessidade de profissionais especializados: um exemplo de formação de especialistas. *Com Ciência*, n. 47, setembro
- LAGE, M. C. S. M.; BORGES, J. F. 2003b. A teoria da conservação e as intervenções no Sítio do Boqueirão da Pedra Furada, Parque Nacional Serra da Capivara- PI. *Clio Arqueológica*, v. 1, n. 16, p. 33-47
- LAGE, M. C. S. M.; BORGES, J. F. ROCHA JÚNIOR, S. 2005. Sítios de registros rupestres: monitoramento e conservação. *Mneme – Rev. Humanidades*, v. 6, n. 13, p. 1-24
- LAGE, M. C. S. M.; CAVALCANTE, L. C. D.; GONÇALVES, A. S. 2007. Intervenção de conservação no Sítio Pequeno, Parque Nacional de Sete Cidades, Piauí – Brasil. *Fundamentos*, v. 1, n. 6, p. 115-124
- LAGE, M. C. S. M.; SANTOS, J. C.; NASCIMENTO, A. C. B. C. 1999. Recuperação de um sítio de arte rupestre: Arco do Covão, Caxingó - PI. In: REUNIÃO CIENTÍFICA DA SOCIEDADE DE ARQUEOLOGIA BRASILEIRA, 10., Recife. Resumos das comunicações. Recife: Sociedade de Arqueologia Brasileira, p. 171.
- MACPHAIL, R. I.; CRUISE, G. M.; ALLEN, M. J.; LINDERHOLM, J.; REYNOLDS, P. 2004. Archaeological soil and pollen analysis of experimental floor deposits; with special reference to Butser Ancient Farm, Hampshire, UK. *J. Archaeological Sci.*, v. 31, p. 175-191
- MARINS, R. V.; PAULA FILHO, F. J.; ROCHA, C. A. S., 2007. Geoquímica de fósforo como indicadora da qualidade ambiental e dos processos estuarinos do Rio Jaguaribe – costa nordeste oriental brasileira. *Quim. Nova*, v. 30, n. 5, p. 1208-1214
- MARWICK, B., 2005. Element concentrations and magnetic susceptibility of anthrosols: Indicators of prehistoric human occupation in the inland Pilbara, Western Australia. *J. Archaeological Sci.*, v. 32, p. 1357-1368
- MURPHY, J.; RILEY, J. P., 1962. A modified single solution method for the determina-

- tion of phosphate in natural waters. *Anal. Chim. Acta*, v. 27, p. 31-36
- NORA, P. S.; OHE, T. H. K.; SPACINO, I. S.; BARRETO, W. J.; BARRETO, S. R. G.; ISHIKAWA, D. N. 2006, Determinação da concentração das formas de fósforo nos sedimentos de ribeirões e lagos de Londrina, PR. In: REUNIÃO ANUAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA, 29., Águas de Lindóia. Livro de resumos... São Paulo: Editora da SBQ, p. AB-134.
- OGRINC, N.; FAGANELI, J., 2006. Phosphorus regeneration and burial in near-shore marine sediments (the Gulf of Trieste, northern Adriatic Sea). *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, v. 67, p. 579-588
- PARNELL, J. J.; TERRY, R. E.; NELSON, Z., 2002. Soil Chemical Analysis Applied as an Interpretive Tool for Ancient Human Activities in Piedras Negras, Guatemala. *J. Archaeological Sci.*, v. 29, p. 379-404
- RAIJ, B. V.; QUAGGIO, J. A.; CANTARELLA, H.; FERREIRA, M. E.; LOPES, A. S.; BATAGLIA, O. C., 1987. *Análise química do solo para fins de fertilidade*. Campinas: Fundação Cargill, 170 p.
- SANTOS, G. M.; BIRD, M. I.; PARENTI, F.; FIFIELD, L. K.; GUIDON, N.; HAUSLADEN, P. A., 2003. A revised chronology of the lowest occupation layer of Pedra Furada Rock Shelter, Piauí, Brazil: the Pleistocene peopling of the Americas. *Quaternary Science Reviews*, v. 22, p. 2303-2310
- SARRIS, A.; GALATY, M. L.; YERKES, R. W.; PARKINSON, W. A.; GYUCHA, A.; BILLINGSLEY, D. M.; TATE, R., 2004. Geophysical prospection and soil chemistry at the Early Copper Age settlement of Vésztó-Bikeri, Southeastern Hungary. *J. Archaeological Sci.*, v. 31, p. 927-939
- SCHLEZINGER, D. R.; HOWES, B. L., 2000. Organic phosphorus and elemental ratios as indicators of prehistoric human occupation. *J. Archaeological Sci.*, v. 27, p. 479-492
- SEINFRA - SECRETARIA DE INFRA-ESTRUTUA DO ESTADO DO PIAUÍ., 2006. *Barragem Castelo: levantamento do patrimônio arqueológico*, nov. (relatório técnico, 34 p.).
- SHAHACK-GROSS, R.; BERNA, F.; KARLANAS, P.; WEINER, S., 2004. Bat guano and preservation of archaeological remains in cave sites. *J. Archaeological Sci.*, v. 31, p. 1259-1272
- TERRY, R. E.; FERNÁNDEZ, F. G.; PARNELL, J. J.; INOMATA, T., 2004. The story in the floors: chemical signatures of ancient and modern Maya activities at Aguateca, Guatemala. *J. Archaeological Sci.*, v. 31, p. 1237-1250
- WILLIAMS, J. D. H.; JAQUET, J.-M.; THOMAS, R. L., 1976. Forms of phosphorus in the surficial sediments of Lake Erie. *J. Fish. Res. Board Can.*, v. 33, p. 413-429
- WILLIAMS, J. D. H.; JAQUET, J.-M.; VERNET, J.-P., 1978. Influence des rejets de deux stations d'épuration sur la teneur en phosphore des sédiments côtiers du Léman. *Schweiz. Z. Hydrol.*, v. 40, n. 2, p. 361-373

