

ANÁLISE QUÍMICA DE SEDIMENTOS COMO INDICADOR DE OCUPAÇÃO HUMANA PRÉ-HISTÓRICA NO PARQUE NACIONAL SERRA DA CAPIVARA.

Maria Conceição Soares Meneses Lage

José Domingos Fabris

Beneilde Cabral Moraes

Luis Carlos Duarte Cavalcante

Resumo

Utilizando técnicas da arqueometria no estudo de material arqueológico, buscou-se avaliar o teor de elementos químicos presentes no solo, como por exemplo o fósforo, já que o homem rompe com o ciclo natural do fosfato produzindo alterações químicas e transformando-o num indicador da atividade humana. Neste estudo foram investigados indícios de ocupação humana pré-histórica através da análise química de sedimentos coletados em diferentes níveis arqueológicos do sítio “Toca do Boqueirão do Sítio da Pedra Furada”, no PARNA Serra da Capivara - Piauí, para auxiliar à pesquisa arqueológica desenvolvida nesta região no sentido de comprovar a presença do homem pré-histórico há pelo menos 50.000 anos atrás.

Abstract

Using techniques of the archaeometry in the study of archaeological material, we sought to evaluate the content of present chemical elements in the soil, as the phosphorus. The man breaks up with the natural cycle of the phosphate producing chemical alterations, transforming it in an indicator of the human activity. In this study we investigated evidences of prehistoric human occupation through the chemical analysis of sediments collected at the site “Toca do Boqueirão do Sítio da Pedra Furada”, in PARNA Serra da Capivara - Piauí, to aid to the archaeological research developed in this region in the sense of checking the prehistoric man's presence there is at least 50.000 years ago.

O presente estudo enquadra-se na área da arqueometria, mais especificamente da geoquímica, e busca avaliar o teor de elementos químicos presentes em sedimentos arqueológicos da Toca do Boqueirão do Sítio da Pedra Furada (BPF), a fim de verificar indícios de ocupação humana.

Apesar dos métodos químicos não serem métodos especificamente arqueológicos, ao permitirem detectar estruturas arqueológicas não visíveis na superfície, conseguiram, de certa forma, ajudar a preencher esta lacuna metodológica. Nas escavações arqueológicas, a composição dos sedimentos retirados pode fornecer indícios quanto a sua origem, função ou atividades exercidas no local, que necessariamente modificam o ciclo natural de formação do solo e produzem alterações físicas e químicas (Manzanilla e Barba, 1994). Isto só se tornou possível porque a atividade humana, provoca alterações na quantidade total de fosfato. Em suma, o homem rompe com o ciclo natural do fosfato e transforma-o num indicador de suas ações sobre o meio, fazendo da análise fosfática um dos possíveis métodos alternativos e complementares ao estudo arqueológico.

Este estudo teve como objetivo principal auxiliar à pesquisa arqueológica desenvolvida nesta região que tem obtido datas muito recuadas para a presença do homem pré-histórico no continente americano. há pelo menos 50.000 (GIF 9019) anos atrás.

Apresentação do Sítio

O Sítio em estudo, “Toca do Boqueirão do Sítio da Pedra Furada” (BPF) está localizado nas coordenadas Latitude S 08°50’04.593” e Longitude W 42°33’17.038”, ou UTM L 768979 e UTM N 9022540, sendo o mais importante sítio arqueológico do Parque Nacional Serra da Capivara, criado em 1979 para proteger uma área de 130.000 hectares, ainda coberta por caatinga virgem, a qual se encontra a maior concentração de sítios pré-históricos das Américas e situado numa região semi-árida do sudeste do Piauí, na área arqueológica de São Raimundo Nonato. O abrigo possui aproximadamente 75 m de altura por 70 m de comprimento e apresenta cerca de 1200 representações pictóricas figurativas nas cores amarela, cinza, branca e, predominantemente, vermelha (Lage e Borges, 2003).

O PARNA constitui uma fronteira ecológica entre o sertão do Nordeste e a Amazônia. O BPF é o sítio mais importante do Parque, seja por sua beleza cênica, por sua grande extensão, concentração e variedade das pinturas e sobretudo pela seqüência cronológica fornecida em 10 anos de escavação, indicando 15 fases de ocupação humana, desde há pelo menos 50.000 anos (Parenti, 1993), atualmente tornando-se o sítio mais antigo das Américas. No entanto, nenhuma ossada humana foi encontrada, pois a forte acidez do sedimento impediu a conservação dos vestígios orgânicos, sendo evidenciados apenas restos de fogueiras estruturadas, uma grande quantidade de artefatos de pedra lascada e fragmentos da parede com pinturas (Guidon, 1998; Guidon, 1996 e Guidon e Parenti, 1987).

Decidiu-se então, estudar quimicamente sedimentos de diferentes níveis arqueológicos de ocupação e selecionamos 46 amostras coletadas durante as escavações arqueológicas dirigidas pela Dra. Niéde Guidon em 1978, 1987 e pelo Dr. Fábio Parenti em 1988. Esses níveis arqueológicos foram datados em períodos compreendidos entre 8.600 e 50.000 anos B.P.

A Análise Química do Fosfato na Arqueologia

A análise química do fósforo ou análise fosfática é utilizada em arqueologia desde os anos trinta. As descobertas realizadas pelo sueco Arrhenius impulsionaram a aplicação deste método em investigações arqueológicas no ano de 1931.

Apesar desta primeira utilização, a aplicação do método ficou praticamente limitada à algumas poucas áreas geográficas. Embora as expectativas da investigação de Arrhenius tenham se mostrado favoráveis ao desenvolvimento do método de análise fosfática, não originaram progressos rápidos, somente anos depois pesquisadores alemães desenvolveram um método similar para descobrir enterramentos arqueológicos (Cavanagh, Hirst e Litton, 1998).

Na década de 60, com o surgimento da Nova Arqueologia e o aparecimento de novas estratégias de investigação, tornou-se necessário o desenvolvimento de técnicas alternativas e confiáveis. É dentro deste contexto que a análise fosfática ganhou novos desenvolvimentos. A viabilidade deste método foi comprovada em muitos projetos de investigação, as quais mostraram que as

concentrações de fosfatos se associavam claramente com as áreas de maior concentração de material arqueológico.

Ciclos de Fosfatos no Solo

Os fosfatos derivados da atividade humana provêm principalmente de excrementos humanos e animais, da adubação e de resíduos da decomposição da matéria viva, tais como ossos, cinzas, carne e plantas.

O fosfato de origem biológica forma fosfatos insolúveis, especialmente associados ao ferro (Fe), alumínio (Al) e cálcio (Ca), permanecendo inalterável durante milênios e têm a particularidade de poder ser detectado usando-se um extrato adequado, como por exemplo HCl (Arrhenius, 1938).

Quando o fosfato de origem biológica é acrescentado ao solo, devido a ação dos restos de plantas e animais, este sofre diversos processos físicos e químicos. Estes processos provocam uma decomposição que converte o fósforo orgânico em fosfatos minerais. É esta conversão de fosfatos orgânicos em fosfatos inorgânicos que faz com que o fosfato permaneça no solo por um período prolongado, isto acontece porque o fosfato orgânico penetra no solo e uma vez depositado, o fósforo sofre uma mobilidade quer vertical, quer horizontal aumentando as formas de fosfatos insolúveis, que dependem do tipo de material acrescentado, do crescimento das plantas e da natureza do próprio solo.

Existem assim, vários fatores que influenciam a concentração de fosfatos e que não podem de forma alguma ser ignorados.

Segundo Bakkevig (1980), o crescimento das plantas e a quantidade de fosfato assimilável por estas é de extrema importância porque podem provocar um movimento ascendente deste. O conhecimento da vegetação e das suas características é assim um elemento fundamental em todo este processo.

Da mesma forma que a vegetação poderá provocar movimentos ascendentes, a ausência desta e a ocorrência de chuvas abundantes em determinadas zonas poderá provocar um movimento contrário, fazendo com que na parte superior do solo o perfil fosfático seja de menor intensidade.

Além dos fatores climáticos e vegetais, há também que considerar as características da rocha mãe, bem como fatores de índole cultural. A quantidade de fosfato presente no solo depende também do tamanho das partículas deste e da máxima fixação, que deve estar entre pH 4 e 5 (Bearat e Dufournier, 1994).

Convém salientar que os fosfatos se fixam ao solo por possuírem bastante afinidade com óxidos de alumínio e ferro, formando fosfatos insolúveis, que em geral fazem parte da argila. Nos solos muito ácidos registra-se a dissolução dos minerais de argila (ou seja, a destruição do solo) ao mesmo tempo em que se dá uma fixação crescente de fósforo solúvel.

Segundo Muñoz Taboadela (1965), é provável que nos solos muito ácidos haja cada vez menos minerais de argila e seja cada vez maior a capacidade de fixação do fósforo.

Em contrapartida, os solos arenosos e com materiais grosseiros têm menor tendência a absorver fósforo por sofrerem de forma mais intensa a ação das chuvas. Estas tendem a deslocar o fósforo para partes mais baixas do perfil do solo.

Assim, pode-se concluir que a análise fosfática permite inferências sobre as zonas em que ocorreram explorações agrícolas, onde se registraram formas de habitat, ou aquelas em que ocorreram atividades pastoris.

Nas zonas onde se acumulam resíduos, tais como ossos, cinzas e carne, os fosfatos tendem a concentrar-se.

Estas modificações do ciclo natural do fosfato têm adquirido grade relevância científica devido à presença de vestígios humanos e de restos paleontológicos que, ao deixarem a sua marca no solo durante vários anos, permitem-nos, através de uma rigorosa investigação, alcançar informações complementares preciosas para as investigações arqueológicas.

Metodologia

Análise Granulométrica

As amostras foram submetidas a exames físicos, para verificar a granulometria e posteriormente, a testes químicos, para determinação dos elementos: P, K, N, Ca, Na, Mg, Al, matéria orgânica e determinação da acidez do solo.

Para obtenção da textura do solo, ou seja, a distribuição percentual das partículas primárias, fez-se uso da análise granulométrica, que tem como princípio a desagregação mecânica da amostra, a dispersão e avaliação da proporção relativa das partículas primárias através de sedimentação em meio aquoso (Lemos e Santos, 1984). Para tanto foi utilizado como dispersante 10 mL de solução de NaOH 1 mol L⁻¹ para cada 20 g de amostra e em seguida o volume foi completado para 200 mL, com água destilada, permanecendo em repouso por 24 h. Posteriormente a suspensão obtida foi levada para um agitador elétrico de Stirrer por um tempo de 15 minutos.

Após agitação, a suspensão foi colocada em uma proveta de 1000 mL, passando antes por duas peneiras de 20 cm de diâmetro com malhas de 0,210 mm (no 70), para areia grossa e 0,053 mm (no 270), para areia fina. O material retido foi lavado e colocado em pequenas cápsulas de alumínio de peso conhecido. O volume da proveta foi completado para 1000 mL. Após 3 h 19 min., tempo de sedimentação da argila à temperatura de 28 °C, uma alíquota de 10 mL da suspensão foi coletada e, junto com o material retido nas peneiras, foi levada para uma estufa, onde permaneceu por 5 h, a uma temperatura de 105 °C. Depois de secas, as amostras foram pesadas, e os resultados, expressos em porcentagem de areia, silte e argila. Os solos foram então agrupados em classes texturais, obtidas de acordo com o diagrama que determina a classe textural do solo, adotada pelo Instituto Agronômico e pelo Departamento de Agricultura dos Estados Unidos, e adaptado pela comissão de métodos de trabalho de campo da Sociedade Brasileira de Ciência do solo (Camargo, et al., 1986 e Raij, et al., 2001).

Materiais e Reagentes

Todos os reagentes eram de grau analítico e foram utilizados como fornecidos pelo fabricante.

Para auxiliar na abertura das amostras, utilizou-se um agitador mecânico da marca CERTOMATÒ MO e para as medidas de pH, um medidor de pH da WTW, modelo pH 330i/SET. As medidas de fósforo foram realizadas em um espectrofotômetro de feixe duplo no tempo, da marca HITACHI, modelo U-3000.

Preparo de soluções:

Utilizou-se cloreto de cálcio (CaCl_2) 0,01 mol L⁻¹ (pH mantido entre 5 a 6,5), cloreto de potássio (KCl) a 1,00 mol L⁻¹ (pH de extração igual a 5,5 ou pouco menos), azul de bromotimol a 1% (em metanol), hidróxido de sódio (NaOH) 0,0250 mol L⁻¹ (solução padronizada com biftalato ácido de potássio, previamente seco em estufa e esfriado em dessecador, tendo fenolftaleína alcoólica como indicador).

Análise qualitativa de carbonato:

Pegou-se uma ponta de espátula de cada amostra e colocou-se em uma placa de vidro, vertendo-se em seguida cerca de três gotas de HCl 3 mol L⁻¹ (Baccan et al, 1990).

Determinação do pH dos sedimentos:

Pesou-se 10,00 g de cada amostra, acrescentou-se 25,00 mL de CaCl_2 0,01 mol L⁻¹, agitou-se por 40 minutos a 130 rpm e deixou-se em repouso por 1 h. Em seguida, fez-se a calibração do pHmetro em pH 4,01 e pH 7,00, medindo-se o pH das amostras em suspensão (Raij et al., 1987).

Determinação quantitativa de alumínio:

Pesou-se 10,00 g de cada amostra, acrescentou-se 100,00 mL de solução de KCl 1,00 mol L⁻¹, agitou-se por 40 minutos a 140 rpm e deixou-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).

Determinação de fósforo:

Obtenção do extrato:

Pesou-se 7,00 ± 0,10 g de amostra de sedimento, acrescentou-se 5 mL de ácido sulfúrico concentrado e 95 mL de água destilada. O conjunto foi levado para um agitador mecânico, onde foi submetido a 150 rpm durante um período de 60 minutos, sendo logo após deixado em repouso por um período de 36 h.

Princípio:

O fósforo da solução extratora, reagindo com o molibdato de amônio, produz amônio fosfomolibdato. Este é reduzido pela Vitamina C (reduzidor) que não produz efeito sobre o molibdato de amônio, que não reagiu dentro da solução.

A quantidade de fósforo é determinada, medindo a intensidade de cor azul, que é produzida pela formação de fosfomolibdato.

Preparo dos Reagentes:

a. tomou-se 1,0000 g de carbonato de bismuto e transferiu-se para um béquer de 500 mL com cerca de 200 mL de água destilada e agitou-se. Adicionou-se cautelosamente 138 mL de ácido sulfúrico concentrado. Deixou-se esfriar durante 30 minutos.

b. tomou-se outro béquer de 200 mL e adicionou-se 20,0000 g de molibdato de amônio e cerca de 150 mL de água destilada, agitando até dissolver.

c. transferiu-se as duas soluções (a e b) para um balão volumétrico de 1000 mL e completou-se o volume com água destilada. A esta solução (c) deu-se o nome de solução ácida de molibdato de amônio.

2. Vitamina C a 2%

Tomou-se 2 g de Vitamina C em um balão de 100 mL e completou-se o volume com água destilada. A validade da solução é de 60 minutos apenas.

3. Curva padrão de fósforo

a. solução de 1000 ppm de fósforo (solução estoque)

Tomou-se 4,39 g de KH_2PO_4 em 1 L de água destilada contendo 10 mL de H_2SO_4 10 N (1 mL = 1 mg/P).

b. solução de 10 ppm (solução trabalho)

Tomou-se uma alíquota de 10 mL da solução “estoque” e completou-se o volume para 1000 mL com água destilada. Esta solução contém 0,01 mg P/ mL ou 10 ppm.

c) Tomou-se da solução de 10 ppm alíquotas de 0 – 1 – 2 – 3 – 5 mL que correspondem, respectivamente, a 0,0 – 0,2 – 0,4 – 0,6 e 1,0 ppm, em balões de 50 mL, usando água destilada para completar o volume.

Fez-se as leituras no espectrofotômetro a 716 nm, a fim de se obter a curva padrão com as leituras obtidas.

Leitura Espectrofotométrica das Amostras:

Tomou-se uma alíquota do extrato e transferiu-se para balões de 50 mL. O volume da alíquota foi tomado de acordo com a riqueza da amostra, em fósforo.

Acrescentou-se cerca de 20 mL de água destilada.

Adicionou-se 5 mL da solução ácida de molibdato de amônio.

Adicionou-se 2 mL de Vitamina C a 2%, recentemente preparada.

Completou-se o volume com água destilada e depois de 5 minutos, fez-se a leitura em absorvância, com comprimento de onda de 716 nm, usando-se uma solução semelhantemente preparada, exceto quanto à ausência do extrato, como “branco” para ajustar o “zero” do aparelho espectrofotométrico.

Demais Análises

O nitrogênio foi determinado pelo método de Kjeldahl por destilação a vapor (método da digestão com solução ácida de sulfato de sódio e de cobre e determinação do nitrogênio por volumetria após retenção de NH₃ em ácido bórico e destilação a vapor). Para os cátions trocáveis: Ca²⁺, Mg²⁺, K⁺ e Na⁺, fez-se a extração com solução de cloreto de potássio e determinação dos seus teores no extrato.

O sódio e o potássio foram determinados pelo fotômetro de chama e o cálcio e magnésio por complexação com EDTA. A determinação dos teores de matéria orgânica foi feita por volumetria com dicromato de potássio e titulação pelo sulfato ferroso amoniacal.

Determinações Utilizando a Técnica Analítica Nuclear de Fluorescência de Raios X por Dispersão de Energia (EDXRF) e Microsonda Acoplada ao Microscópio Eletrônico.

Para o presente estudo utilizou-se doze amostras de sedimentos arqueológicos. Destas, cinco foram analisadas no CENA-USP, onde efetuou-se medidas de EDXRF com detector de SiLi, com tubo de raio X com 25 kV e 10 mA, no ar (com filtro de Zr no tubo) e no vácuo (com filtro de Fe no tubo), 3000 s cada irradiação. Realizou-se medidas com pastilhas puras de solo e também com o solo normal colocado em copinhos de plástico especiais para medidas EDXRF. As outras sete amostras foram analisadas no Laboratoire de Recherche des Monuments Historiques na França, tanto por fluorescência X como por microsonda acoplada ao microscópio eletrônico.

Resultado e discussão

A análise granulométrica possibilitou classificar a textura do sedimento como franco arenosa em 20 amostras e como areia franca em 5 amostras (Tabela 1). A classe franco arenosa contém

maior quantidade de barro em relação à textura areia franca, significando uma maior concentração de argilominerais, o que caracteriza maior fixação de fósforo no solo.

TABELA 1 - Composição granulométrica dos sedimentos do BPF. (FA: franco arenosa; AF: areia franca)

Amostra	Areia grossa (%)	Areia fina (%)	Silte (%)	Argila (%)	Textura
13729	62	14	14	10	FA
18405	64	14	10	12	FA
15487	65	15	9	11	FA
16756	67	16	8	9	AF
15955	67	14	8	11	AF
15950	67	14	9	10	AF
13631	55	17	14	14	FA
15714	60	17	9	14	FA
18564	60	15	11	14	FA
18445	58	16	15	11	FA
15575	62	15	8	15	FA
18595	33	19	12	16	FA
309	46	23	26	5	FA
16829	55	18	12	15	FA
18380	54	17	12	17	FA
16802	64	18	8	10	AF
15538	59	15	12	14	FA
2793	64	13	11	12	FA
15576	61	15	10	14	FA
13711	61	21	11	7	FA
13621	57	20	13	10	FA
15951	62	15	10	13	FA
18404	63	13	10	14	FA
18406	56	14	17	13	FA
17929	49	13	21	17	AF

De acordo com as análises químicas dos sedimentos, expressos nas tabelas 2 e 3, as amostras apresentaram teores elementares variáveis, algumas com concentrações elevadas, não só de P, mas também de Ca, Mg, K, Na, Al e matéria orgânica. As Amostras 13621, 13631, 13711 e

TABELA-2-Resultados das análises dos sedimentos do BPF com nível arqueológico e datação. (P: fósforo; s: estimativa do desvio padrão; N: nitrogênio)

Amostra	Nível arqueológico	Datação (anos)	P ± s (µg/g)	N (%)	Matéria orgânica (g/kg)	pH	Cátions trocáveis (mol/dm ³)						
							Ca ²⁺	Mg ²⁺	K ⁺	Na ⁺	Al ³⁺	H ⁺	
13729	2 (I1)	8.600	767,62 ± 00,83	0,01	8,9	3,9	0,2	0,5	0,09	0,99	1	7,6	
18405	13(I1)	45.000	332,38 ± 00,83	0,01	1,03	4	0,3	0,1	0,01	0,21	0,5	5	
15487	3(I3)	9.800	437,014 ± 00,00	0,01	5,17	3,9	0,3	0,2	0,02	0,16	0,7	6,5	
16756	7(I8)	29.740	560,95 ± 01,65	0,02	4,14	3,9	0,4	-	0,01	0,14	0,5	7,5	
15955	Esc. Leslie	19.300	1.571,43 ± 20,00	0,01	2,07	3,9	0,5	0,2	0,01	0,12	0,5	5,87	
15950	5(I3)	25.000	466,19 ± 00,83	0,02	3,1	4	0,3	0,4	0,01	0,15	0,6	4,4	
13631	II(I1)	8.600	1.435,24 ± 01,65	0,01	11,9	5,2	0,6	0,6	0,84	0,99	2,7	10,7	
15714	4(I3)	10.050	1.057,14 ± 30,00	0,01	2,07	3,7	0,3	0,2	0,01	0,19	0,8	5,7	
18564	14(I2)	37.500	893,34 ± 00,83	0,02	2,59	4,6	0,2	0,7	0,01	0,34	0,1	5,6	
18443	13(I4)	48.000	521,91 ± 00,83	0,02	3,62	4	0,2	0,3	0,04	0,9	0,7	6,8	
15575	4(I1)	9.800	1.157,14 ± 18,00	0,02	6,7	3,7	0,3	0,2	0,09	1,03	0,8	8,5	
18595	14(I3)	39.000	871,43 ± 00,00	0,02	2,59	4,6	0,2	0,1	0,04	1,58	0,1	6,4	
309	I	8.870	4.607,14 ± 10,00	0,04	86,89	6,8	5,5	10,2	1,76	4,75	-	6,2	
16829	F7	29.000	1.214,29 ± 05,00	0,07	8,28	5,5	1,4	0,7	0,22	1,93	0,1	11,9	
18380	13(I1)	42.600	1.571,43 ± 25,00	0,01	3,72	4,2	0,4	0,2	0,09	1,63	0,4	5,8	
16802	7(I8)	29.740	742,86 ± 08,50	0,01	5,69	4,3	0,2	0,2	0,04	1,5	0,5	7,3	
15538	4(I1)	9.800	1.157,14 ± 20,10	0,01	13,14	3,8	0,4	0,2	0,13	1,59	1,1	15,1	
2793	VII	10.400	1.488,57 ± 00,00	0,02	13,14	4	0,4	0,1	0,04	1,8	1,1	15,2	
15576	4(I1)	9.800	942,86 ± 17,10	0,02	5,17	3,7	0,4	0,2	0,04	2,02	0,7	7,7	
13711	2(I1)	8.600	842,86 ± 13,00	0,01	5,17	3,4	0,4	0,2	0,18	1,07	0,8	9,8	
13621	II(I1)	8.600	2.528,57 ± 08,00	0,02	12,41	3,8	4,4	1,3	0,26	1,84	0,9	16	
15951	5(I3)	25.600	1.157,14 ± 11,00	0,02	4,14	3,7	0,5	1,1	0,09	0,94	0,5	7	
18404	13(I1)	45.000	857,14 ± 04,00	0,01	2,59	4,1	0,4	0,1	0,04	0,99	0,3	5,5	
18406	3(I1)	44.000	352,86 ± 00,00	0,01	2,59	4	0,3	0,4	0,04	0,9	0,5	5,7	
17929	-	Atual	521,43 ± 00,00	0,01	3,72	3,9	0,5	0,8	0,02	0,05	0,1	0,9	

13729, que foram coletadas em pontos diferentes, mas em um mesmo nível arqueológico, apresentaram teores diferentes, sobretudo de P. Observou-se que as concentrações mais elevadas foram determinadas nas amostras coletadas próximo aos vestígios. Os valores encontrados para o nitrogênio mostraram-se praticamente constantes, exceto para a amostra 17929, de idade atual. O nitrogênio, por ser muito dinâmico, dinamismo esse traduzido pelas muitas transformações que sofre e pelo elevado grau de mobilidade, se torna instável em solos arejados e não permanece de forma disponível no solo por muito tempo. Seu principal mecanismo de translocação é através da movimentação da água, na qual o elemento se acha sob a forma de solução ou suspensão, o que pode explicar as pequenas concentrações encontradas. Além disso,

TABELA 3- Resultados das análises dos sedimentos do BPF. (P: fósforo; s: estimativa do desvio padrão; Al: alumínio)

Amostra	P ± s	Al ± s	pH
	(µg/g)	meq/100 cm ³	
3288	469,71 ± 00,00	0,37 ± 0,03	3,09
4448	821,43 ± 10,00	0,38 ± 0,03	3,12
13016	1.187,50 ± 30,93	0,98 ± 0,03	2,7
13187	2,187,57 ± 00,00		
13239c	757,45 ± 25,12	0,92 ± 0,03	2,57
13239e	1.415,03 ± 35,67	1,83 ± 0,16	2,52
13562	464,29 ± 00,00	0,27 ± 0,03	3,25
15238	1.188,12 ± 02,91	0,32 ± 0,03	3,13
15243	502,98 ± 05,16	0,47 ± 0,03	2,82
16312	1.833,33 ± 05,16	0,58 ± 0,03	3,12
16336	2.062,57 ± 00,00	0,45 ± 0,00	3,42
17155	3,186,00 ± 11,42	1,82 ± 0,03	3,05
17156	886,86 ± 00,00	0,60 ± 0,00	3,09
17161	529,76 ± 05,15	0,40 ± 0,00	3,12
18532	392,88 ± 28,69	0,50 ± 0,00	2,96
18583	1.854,63 ± 28,13	0,77 ± 0,03	3,23
18584	607,14 ± 00,00	0,40 ± 0,00	3,06
18585	2.255,37 ± 35,98	1,82 ± 0,03	2,95
44575	2.057,55 ± 04,54	0,38 ± 0,03	3,7
46014	1.897,36 ± 39,14	0,52 ± 0,03	3,43
46022	2.244,05 ± 05,16	0,57 ± 0,03	2,89

TABELA 4 - Classificação das amostras em grupos segundo a concentração de fósforo nos sedimentos.

Classificação das amostras em Grupos conforme [P] em µg/g					
Grupo 1	Grupo 2		Grupo 3		
0 - 500	500 - 1000		> 1000		
3288	4448	18443	13016	44575	15575
13562	13239c	18595	13187	46014	18380
18532	15243	17929	13239e	46022	15538
18405	17156	16802	15238	13631	13621
15487	17161	15573	16312	309	15951
15950	18584	13711	16336	16829	
18406	13729	18404	17155	2793	
	16756		18583	15955	
	18564		18585	15714	

os solos ácidos, como o examinado, com características arenosas, possuem pouca capacidade de retenção de amônia. O fato do solo reter uma grande quantidade de amônia é importante para evitar a perda do nitrogênio.

Segundo a literatura, os teores totais de fósforo em solos variam de pouco mais de zero em solos arenosos, até valores de 2000 a 3000 ppm ou mais (0,2 a 0,3%). Parte desse fósforo pode estar relacionada com a matéria orgânica, embora essa análise seja específica para cada região.

Para melhor interpretação dos resultados foi proposta a elaboração de uma escala subdividida em três grupos, segundo os teores do elemento fósforo encontrados nas análises (Tabela 4).

O primeiro grupo deve ser interpretado como contendo fosfato natural, sem influência humana. O valor compreendido entre 500 e 1000 µg/g, corresponde ao conteúdo natural de fosfato em solos já enriquecidos com fosfato antropológico. Finalmente, aos valores acima de 1000 µg/g atribuímos a interpretação de fósforo antropológico.

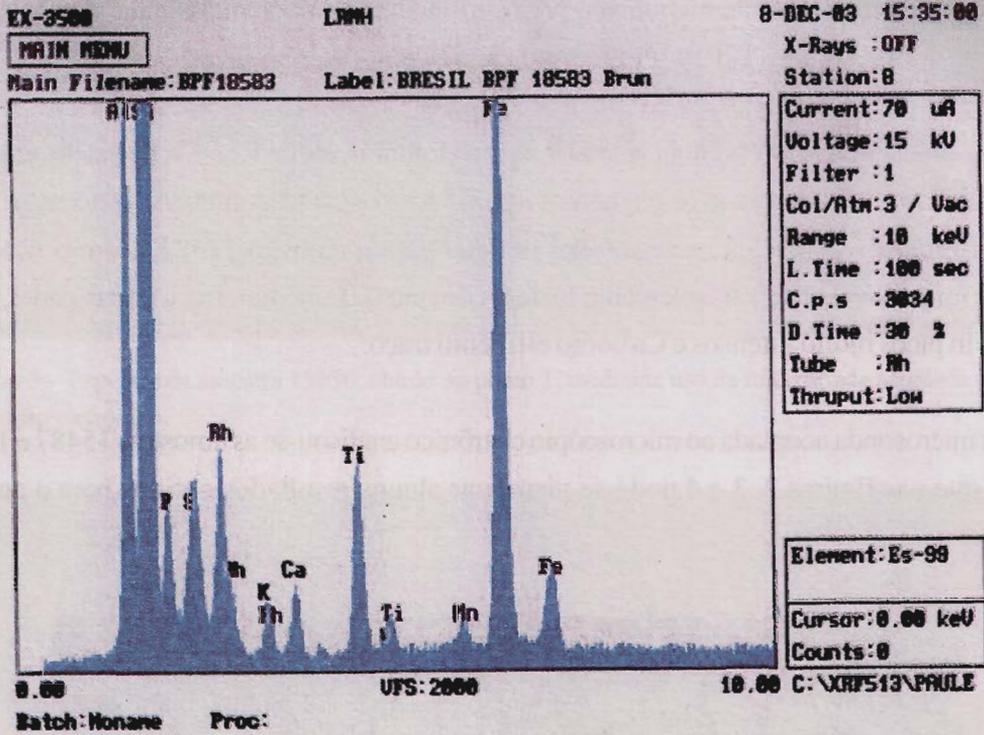


FIGURA.1 - Espectro de fluorescência de raios X da amostra 18583.

É importante ressaltar que a elaboração desta escala não se baseia em valores universais, mas em dados proporcionais obtidos para uma determinada região. Assim, os valores podem sofrer variações devidas à quantidade das amostras e podem não ser compatíveis com os de outras regiões, quando comparados cientificamente.

O carbonato não apresentou reação positiva para nenhuma das amostras analisadas.

Todos os sedimentos estudados apresentaram um baixo valor de pH, o que caracteriza solos bastante ácidos. Os valores de pH constantes na Tabela 2 foram obtidos em água e os valores sumarizados na Tabela 3 foram obtidos em solução de CaCl2 (as medidas feitas em cloreto de cálcio apresentam valores em média 0,5 unidade de pH menores). Somente três amostras acusaram pH entre 5,2 e 6,8, confirmando a impossibilidade de se evidenciar restos ósseos humanos tão antigos, na faixa de 50.000 anos B.P., uma vez que a forte acidez do sedimento

impediria a conservação de qualquer vestígio orgânico, o que não exclui, entretanto, a possibilidade de ter havido um assentamento humano pré-histórico neste sítio, o mais antigo das Américas, por volta de 50.000 anos B.P., como têm indicado as pesquisas arqueológicas.

Com as análises de fluorescência X, realizadas no Laboratoire de Recherche des Monuments Historiques, que reconhecem os elementos a partir do Al ($Z = 13$), obteve-se os espectros, dos quais a Figura 1 apresenta os resultados obtidos para a amostra 18583. Com o uso desta técnica foi possível observar o elemento fósforo com picos de média e fraca intensidades, Al, Si e Fe com picos muito intensos e Ca como elemento traço.

Com a microsonda acoplada ao microscópio eletrônico analisou-se as amostras 15487 e 15950, sendo que nas figuras 2, 3 e 4 pode-se visualizar alguns resultados obtidos para a amostra 15950.

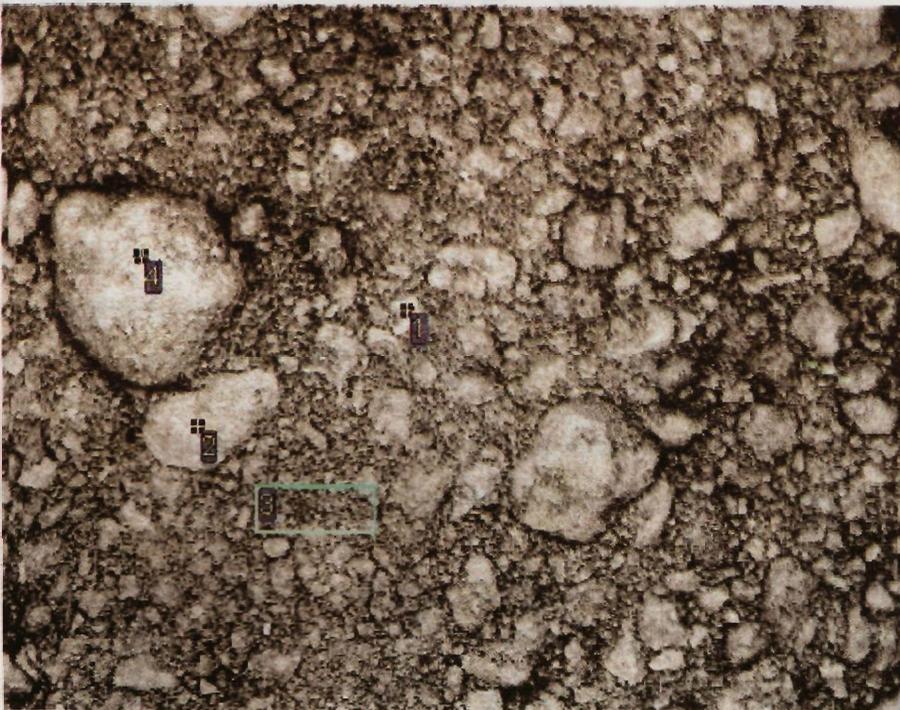


FIGURA 2 - Imagem obtida com o uso da microsonda acoplada ao microscópio eletrônico, amostra 15950.

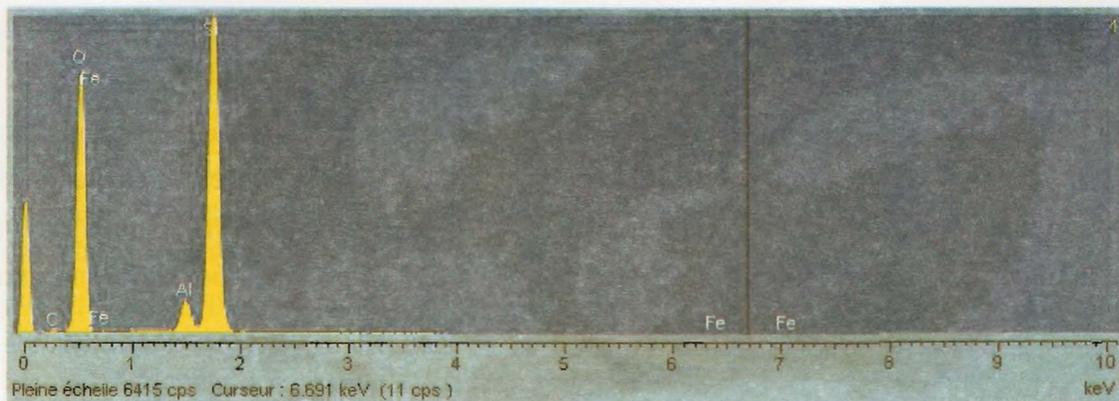


FIGURA 3 - Espectro da amostra 15950, obtido no ponto 1, mediante uso da microsonda acoplada ao microscópio eletrônico.

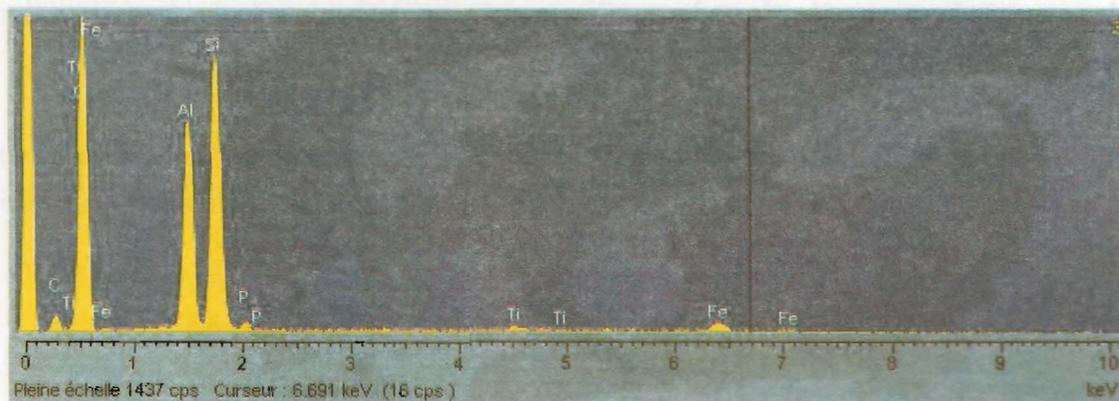


FIGURA 4 - Espectro da amostra 15950, obtido no ponto 3, mediante uso da microsonda acoplada ao microscópio eletrônico.

A microsonda acoplada ao microscópio eletrônico mostrou traços de Mg, P, K, Cl e C e picos de Ti de intensidade média a alta. Com picos intensos, observou-se principalmente o Fe e o Al (elementos importantes para o estudo) e Si. O oxigênio, (O), também mostrou intensidade de média a elevada.

É importante ressaltar que essas medidas foram feitas sem nenhum pré-tratamento químico das amostras, o que justifica em parte a não quantificação do fósforo e em algumas amostras a não identificação deste elemento. Trata-se de uma análise com resultados apenas semiquantitativos, onde a intensidade (altura dos picos) é proporcional à quantidade dos elementos presentes.

Considerações finais

As análises indicaram que a maioria das amostras dos sedimentos apresentam uma textura franco arenosa, classe com maior capacidade para fixar o fósforo no solo. Os teores elementares mostraram-se variáveis para: P, Ca, Mg, K, Na, Al e matéria orgânica. Já para o N foram encontrados teores praticamente constantes, posto que este elemento não permanece no solo por longos períodos, tornando sua determinação mais complexa.

Observou-se uma grande concentração fosfática na maioria dos níveis do BPF, que correspondem justamente àqueles de maior concentração de material arqueológico, tendo, portanto, sido ocupados pelo homem. Isso demonstra que este estudo é perfeitamente aplicável, na indicação de ocupação humana, além de poder auxiliar também na determinação das áreas de maior atividade humana.

A forte acidez determinada nos sedimentos confirmou a impossibilidade da conservação de vestígios orgânicos (ossos humanos), por períodos prolongados, não excluindo a ocupação humana pré-histórica no BPF há 50.000 anos.

Agradecimentos

Ao CNPq, pela concessão das bolsas de Mestrado, a L. C. D. Cavalcante, e de Produtividade em Pesquisa, a M. C. S. M. Lage e, à CAPES, pela concessão de bolsa de Mestrado a B. C. Moraes. Ao Laboratório de Análise de Solos (LASO) - UFPI e ao Prof. José Carvalho Cordeiro - CCA-UFPI.

Autores

Maria Conceição Soares Meneses Lage - Doutora em Arqueometria pela Université de Paris I - Universidade Federal do Piauí, Centro de Ciências da Natureza, Departamento de Química, Campus Universitário Ministro Petrônio Portela, Ininga, 64049-550 Teresina – Piauí
E-mail: conceicao@ufpi.br

José Domingos Fabris - Doutor em Química pela Universidade Federal de Minas Gerais - Universidade Federal de Minas Gerais, Instituto de Ciências Exatas, Departamento de Química, Campus Pampulha, 31270-901, Belo Horizonte, Minas Gerais

Beneilde Cabral Moraes - Mestre em Química pela Universidade Federal do Piauí

Luis Carlos Duarte Cavalcante, - Mestrando em Química pela Universidade Federal do Piauí

Referências Bibliográficas

- ARRHENIUS, O. Den **Gotländska Akerjordens Fosfathalt**. Sveriges Geologiska Undersonkning, 32 (2), 1938, p. 1-15.
- BACCAN, N.; ALEIXO, L. M.; STEIN, E.; GODINHO, O. E. S.; **Introdução à semimicroanálise qualitativa**, 4^a ed., Campinas: Editora da UNICAMP, 1991.
- BAKKEVIG, S. **Phosphate Analysis in Archeology. Probles and Recent Progress**, Norweig Archeological Review, 13 (2), 1980, p. 73-100.
- BEARAT, H.; DUFOURNIER, D. **Quelques Experiences sur la Fixation du Phosphore par les Ceramiques**, *Revue d'Archéométrie*, 18, 1994, p. 65-73.
- CAMARGO, O A; MUNIZ, A; C.; JORGE, J. A; VALADARES, J. M. A S. **Métodos de Análise Química, Mineralógica e Física de Solos do Instituto Agrônômico de Campinas**, 1986.
- CAVANAGH, W. G.; HIRST, S.; LITTON, C. D. **Soil phosphate, site boundaries and change-point analysis**, *Journal of Field Archaeology*, 15, 1, 1998, p. 67-83.
- GUIDON, N. **Parque Nacional Serra da Capivara, v. 1**, São Raimundo Nonato-PI, 1998.
- GUIDON, N.; PARENTI, F. **Toca do Boqueirão do Sítio da Pedra Furada: escavações**, Dédalo, Publicações avulsas, 1987, p. 57-67.

- GUIDON, N. FUMDHAMENTOS, **Revista da Fundação Museu do Homem Americano**. v. 1, n. 1, São Raimundo Nonato- PI, Brasil, 1996.
- LAGE, M. C. S. M.; BORGES, J. B. **A teoria da conservação e as intervenções no Sítio do Boqueirão da Pedra Furada, Parque Nacional Serra da Capivara – Piauí**. Clio – Série Arqueológica, n. 16, Recife: UFPE, 2003, p. 34-47.
- LEMONS, A.; SANTOS, P. B. **Manual de descrição e coleta de solos em campo**. Campinas – SP, Ed. SBCS / SNLCS, 1984, 46 p.
- MANZANILLA, L.; BARBA, L. **La Arqueología: Una Visión Científica del Pasado del Hombre**. v 1. Calzada de San Lorenzo-México, 1994.
- MUÑOZ TABOADELA, M. **Suelos de Galacia: análisis y necesidades de fertilizantes con espacial referencia al fósforo**, Monografías Ecológicas y Agrárias, 1965.
- PARENTI, F. **Le gisement préhistorique du Pléistocène supérieur de Pedra Furada (Piauí, Bresil). Considérations chronostratigraphiques et implications paléanthropologiques**, Dowm. Lab. Beol. Lyon, Lyon 125, 1993, p. 305-313.
- RAIJ, B. V.; ANDRADE, J. C.; CANTARELLA, H.; QUAGGIO, J. A. **Análise Química para Avaliação da Fertilidade de Solos Tropicais**, Instituto Agrônômico de Campinas, Campinas, 2001, 285 p.
- RAIJ, B. V.; QUAGGIO, J. A.; CANTARELLA, H.; FERREIRA, M. E.; LOPES, A. S.; BATAGLIA, O. C.; **Análise química do solo para fins de fertilidade**, USP: Fundação Cargill, 1987.
- STERN, W. B. **Archaeometry - Analyzing the cultural heritage**, Chimia, New Swiss Chemical Soc, 2001, 7.