Recebido em 21/01/2020 com aprovação final em 14/05/2020

ESTUDO DA DIAGÊNESE ÓSSEA E EXPERIMENTO DE DATAÇÃO DIRETA DOS SEPULTAMENTOS DO SÍTIO ARQUEOLÓGICO PEDRA DO ALEXANDRE – RN¹

BONE DIAGENESIS STUDY AND DIRECT DATING EXPERIMENT OF THE BURIALS FROM THE PEDRA DO ALEXANDRE ARCHAEOLOGICAL SITE - RN

André Luiz Campelo dos Santos²

andre.campelo@ymail.com

Henry Socrates Lavalle Sullasi³

Henry.lavalle@ufpe.br

Sérgio Francisco Serafim Monteiro da Silva²

sergioarqueologiaforense@gmail.com

143

RESUMO

Intervenções realizadas no Sítio Arqueológico Pedra do Alexandre resultaram na exumação de vestígios ósseos. No entanto, tentativas de uma datação direta mostraram-se infrutíferas pelas perdas de colágeno provocadas por processos diagenéticos. A partir desta constatação deu-se início à investigação para saber o que ocasionou tais processos ao mesmo tempo em que foi experimentada a datação direta através do uso da espectroscopia de RPE. A partir das análises realizadas é possível concluir que todo o conjunto de vestígios ósseos do referido sítio deve ter sido diageneticamente alterado. A RPE por sua vez mostra-se capaz de datar dentes provenientes dos indivíduos exumados.

Palavras chave: Pedra do Alexandre; Diagênese; Espectroscopia RPE; Arqueometria.

¹ Dissertação de mestrado defendida em 2006 no Programa de Pós-graduação em Arqueologia da UFPE sob o título *Estudo da diagênese óssea e experimento de datação direta dos sepultamentos do Sítio Arqueológico Pedra do Alexandre-RN*, orientada pelo Prof. Dr. Henry Socrates Lavalle Sullasi.

² Discente, Programa de Pós-graduação em Arqueologia, UFPE.

³ Docente, Departamento de Arqueologia, UFPE.

ABSTRACT

Archaeological interventions in the Pedra do Alexandre Archaeological Site resulted in the exhumation of skeletal remains. However, attempts to direct date the individuals proved fruitless due to the loss of collagen caused by diagenetic processes. From that finding, this research was initiated to know what caused these processes at the same time that was tried the direct dating using EPR spectroscopy. From these sample analyses we conclude that the entire set of skeletal remains of the said site must have been diagenetically altered. The EPR spectroscopy in turn proves to be able to fully date teeth from the exhumed individuals.

Keywords: Pedra do Alexandre; Diagenesis; EPR spectroscopy; Archaeometry.

CONTEXTO DA PESQUISA

O Sítio Arqueológico Pedra do Alexandre está localizado no município de Carnaúba dos Dantas, no estado do Rio Grande do Norte, e é um dos sítios arqueológicos que compõem a Área Arqueológica do Seridó. (RAMOS, 1995/1996; MARTIN, 1995/1996; QUEIROZ; CARDOSO, 1995/1996). Entre os anos de 1990 e de 2010 foram realizadas 17 campanhas de escavações no mesmo, efetuadas no âmbito do Projeto Arqueológico do Seridó, coordenado pela professora Gabriela Martin e ligado ao NEA (MUTZENBERG, 2007; MARTIN, 2008; MACEDO, 2009).

Durante as escavações fora detectada a presença de pelo menos 36 indivíduos humanos enterrados na área do sítio, tendo sido possível constatar que os mesmos estavam divididos em 31 enterramentos. Todos os indivíduos foram exumados e

estão agora acondicionados no Laboratório de Arqueologia Biológica e Forense (LABIFOR) da UFPE (BORGES, 2008; MARTIN, 1995/1996).

Ao final das evidenciações fora constatada também a presença de vestígios de fogueiras, dentre outros (BORGES, 2008; MACEDO, 2009). Estes proporcionaram o estabelecimento de 11 datações radiocarbônicas de carvões vegetais associados a sete dos sepultamentos evidenciados (MARTIN, 1995/1996; 2003; 2008; MARTIN et al. 2008). Os dados provenientes de tais datações vieram a possibilitar o estabelecimento de uma sequência cronológica, para uma ocupação humana não necessariamente contínua do sítio, que partiria de aproximadamente 9.400 anos AP e se prolongaria até 2.620 anos AP. (MARTIN, 1995/1996).

145

Desse modo, as datações radiocarbônicas de carvões associados mantêm-se até o momento como as únicas estabelecidas para o Sítio Arqueológico da Pedra do Alexandre e às mesmas é também atribuído o caráter de maior fonte de dados cronológicos para a ocupação pré-histórica da própria área arqueológica na qual o referido sítio está inserido.

Amostras de osso e um dente, ambos provenientes do sepultamento 29, foram enviados no segundo semestre de 2011 para o laboratório estadunidense de datações por Radiocarbono *Beta Analytic* a fim de serem datados por meio do emprego da modalidade de AMS. Tal aplicação, no entanto, não gerou resultados, nem mesmo laudos, uma vez que, segundo o próprio laboratório, as amostras não mais possuíam

quantidades de material orgânico – o colágeno – suficientes para a realização da datação, ou seja, as amostras apresentavam-se diageneticamente alteradas.

O princípio básico da diagênese é o de que quando materiais são enterrados eles passam a sofrer alterações físicas e químicas provocadas pela sua interação com, por exemplo, águas subterrâneas, sais minerais e/ou, até mesmo, atividade bioquímica presentes no solo circundante (GOFFER, 2007).

Levando-se em consideração tais antecedentes, buscou-se nesta pesquisa identificar quais fatores contextuais podem ter ocasionado a diagênese e a consequente perda do colágeno nas amostras; saber se o conjunto de vestígios ósseos exumados no Sítio Arqueológico Pedra do Alexandre estariam diageneticamente alterados ao ponto de não mais ser possível datá-los por Radiocarbono-AMS; em caso positivo, se haveria a possibilidade dos mesmos serem datados diretamente e de forma absoluta por outra técnica; e se em caso positivo novamente, se suas idades seriam próximas às dos carvões associados datados.

FUNDAMENTOS GERAIS DA DIAGÊNESE EM OSSOS ARQUEOLÓGICOS

A diagênese é na verdade um conjunto de mecanismos descrito por vários autores (GOFFER 2007; SULLASI et. al., 2018) que, em último caso, resultam na total conversão físico-química dos materiais afetados, até os mesmos serem plenamente

integrados aos sedimentos estratificados (COLLINS et al., 2002; HEDGES, 2002; SHAHACK-GROSS et al., 2003; SHAHACK-GROSS et al., 2004).

A maneira na qual materiais específicos são alterados e a extensão das alterações é determinada pela natureza dos mesmos, ou seja, pela sua composição e suas características físicas; pela natureza e quantidade de águas subterrâneas que fluem em volta e através dos mesmos; bem como pelas condições ambientais prevalentes – temperatura e pressão – no determinado local de enterramento (COLLINS et al., 2002; HEDGES, 2002).

O estudo das alterações diagenéticos que ocorrem em vestígios humanos, como ossos ou dentes, por exemplo, é geralmente considerado o terceiro passo de uma análise muito maior de processos que afetam os seres vivos desde os eventos que ocasionaram a sua morte. Esta análise é denominada de tafonômica (HAGLUND; SORG, 1997; 2002).

A Tafonomia (do grego, *Taphós*: tumba ou sepultura; *Nómos*: lei) é uma subdisciplina da paleontologia que basicamente estuda a transição de restos de organismos (anteriormente vivos) da biosfera à litosfera, considerando as modificações ocorridas do momento da morte dos mesmos até a sua (por ventura) completa fossilização. (BISSARO JÚNIOR, 2008; STOODER, 2008).

Segundo Grupe e Harbeck (2015) o primeiro passo da análise tafonômica deve ser compreender a necrologia, isto é, os eventos que ocasionaram a morte. O Segundo passo seria o estudo da bioestratinomia, ou seja, das condições e processos enfrentadas pelos restos deste organismo antes dos mesmos serem enterrados (SILVA, 2014). E finalmente, o terceiro passo da análise tafonômica envolve o estudo do período que se inicia quando os restos do organismo são enterrados e a diagênese passa a operar. Para se compreender, então, como se dão os processos diagenéticos na matéria orgânica de um vestígio ósseo ou dentário, é necessário antes entender a composição destes últimos.

148

O osso é um tecido composto que consiste em fosfatos de cálcio (material inorgânico) precipitados em uma matriz de colágeno (material orgânico). As concentrações desses materiais na composição óssea variam consideravelmente com a idade e o tipo de osso. O mineral chamado Hidroxiapatita (HAp), cuja fórmula química é $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$, altamente insolúvel, é o fosfato de cálcio predominante no componente inorgânico ósseo (PATE; HUTON, 1988; MAYS, 1998; GOFFER, 2007). Já o componente orgânico é composto por proteínas, sendo a mais abundante o colágeno Tipo I (COLLINS et al., 2002; SMITH et al., 2005; GOFFER, 2007; WEINER, 2010). A alta concentração de colágeno no osso – 22%, em peso, e 36% em volume – e sua facilidade de isolamento em uma amostra torna este material ideal para datações por Radiocarbono, análises usando isótopos estáveis e extração de DNA antigo (aDNA) (COLLINS et al., 2002; WALKER, 2005).

Considerando, então, que ossos são materiais compostos por um componente inorgânico e um orgânico composto majoritariamente por fibras de colágeno entrelaçadas, a diagênese neste tipo de material ocorre, geralmente, através de três processos (COLLINS et al., 2002; HEDGES, 2002; CECCANTI et al., 2007; GOFFER, 2007):

- a) a deterioração química – mais lenta – do componente orgânico, isto é das fibras de colágeno;
- b) a – também – deterioração química do componente inorgânico isto é, a HAp carbonatada; e
- c) uma ação microbiológica que afeta, de uma maneira mais rápida, a ambos os componentes do vestígio ósseo.

149

No primeiro processo, a perda lenta de colágeno se dá pela ocorrência da hidrólise⁴ química, que provoca um maior evidenciamento da porosidade do vestígio ósseo. Simultaneamente à ocorrência da hidrólise, acontece também o preenchimento desses poros por materiais do seu entorno, que é presumidamente um dos principais mecanismos que conduzem à fossilização de ossos. A taxa em que o colágeno é perdido dependerá do tempo o qual o vestígio ósseo permaneceu enterrado, das temperaturas às quais tal vestígio foi exposto e do pH do ambiente no qual o mesmo

⁴ A decomposição de uma substância devido ao seu contato com água (GOFFER, 2007; MALAINEY, 2011).

está inserido. É importante ressaltar que ambos os extremos de pH podem causar a aceleração da hidrólise, uma vez que o colágeno também é sensível a ambientes alcalinos.

A deterioração ou a persistência do colágeno está diretamente relacionada à sua fase de transição de colágeno insolúvel para uma forma mais biodegradável – gelatinosa –, uma vez que tal transição tem impacto sobre a sobrevivência do componente orgânico. A mesma é retardada pela presença do componente inorgânico e pela organização muito fechada das fibras de colágeno, no entanto, pode ser acelerada pelos fatores já citados acima – as altas temperaturas ocasionadas pela queima involuntária ou propositada do vestígio ósseo, por exemplo (MAYS, 1998; COLLINS et al., 2002; HEDGES, 2002).

Já de acordo com o segundo processo é possível se perceber então que os processos diagenéticos em vestígios ósseos podem alterar também o componente inorgânico. Nos casos da deterioração do componente inorgânico geralmente os processos diagenéticos de dissolução e recristalização imperam, uma vez que os minerais ósseos são particularmente sensíveis à água da chuva. Além disso, para os casos de ossos que foram encontrados acima ou no entorno de lençóis freáticos, a hidrologia da região será um fator fundamental para a persistência do componente inorgânico (COLLINS et al., 2002; BROWN; BROWN, 2011). No entanto, em solos quimicamente considerados ácidos – isto é, solo com um pH inferior a 7 –, alguns dos minerais do osso podem ser totalmente dissolvidos. Por outro lado, solos

quimicamente considerados alcalinos ou básicos, isto é, solo com um pH superior a 7, como os solos calcários, fornecem condições vantajosas para a preservação do componente inorgânico dos vestígios ósseos. No entanto, assim como é constatado nos solos ácidos, ainda há a ocorrência da deposição de elementos externos dentro da estrutura original do osso. Elementos estes que são introduzidos, como já citado, pela “ação” de águas subterrâneas (SHAHACK-GROSS et al., 2004; GOFFER, 2007).

O intemperismo de minerais presentes nos entornos dos solos geralmente ocasiona a geração de certos íons – nesse caso cátions, isto é, íons de carga positiva – como Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^{+} , H^{+} , Na^{+} , NH_4^{+} e Al^{3+} liberando-os nesses solos. O pH ácido de um sedimento depende mais especificamente da concentração de cátions de hidrogênio (H^{+}) e de alumínio (Al^{+}) presentes no mesmo. Já em sedimentos alcalinos, cátions de formações básicas substituem ou se apresentam em maior quantidade que os de alumínio e de hidrogênio (GARRISON, 2003).

Vários tipos de bactérias existentes no solo também são capazes de torná-lo ácido. Isso acontece quando as mesmas oxidam o enxofre presente nos sedimentos, produzindo assim ácido sulfúrico, o que consistiria na ocorrência do terceiro processo pelo qual se apresenta a diagênese em vestígios ósseos. Tal produção de ácido causa, portanto, uma diminuição do pH do solo, que pode chegar a valores em torno de 4 ou ainda menor, capaz de tornar um solo considerado neutro, isto é, com pH em torno de 7 em ácido. Como poderá ser visto a seguir, estes dois fatores

– micro-organismos e acidez do solo –, em conjunto, são poderosos agentes da diagênese óssea (AMBROSE; KRIGBAUM, 2003; SHAHACK-GROSS et al., 2004).

A deterioração microbiana – que inclui também a ação de fungos – é provavelmente o mecanismo mais comum de deterioração do osso como material composto e pode ocorrer de forma rápida após o enterro deste tipo de material (BINFORD, 1981a; PRUVOST et al., 2007; BRADY et al., 2008). Enquanto a deterioração química é acelerada em solos que apresentam extremos de pH ou pela elevada temperatura provocadas por queimas, a atividade microbiana é otimizada em condições onde o pH do solo é inicialmente neutro, ironicamente, um fator que ajudaria na preservação dos ossos. A remoção do componente inorgânico como decorrência do baixo pH do solo permite que micro-organismos acessem o colágeno e o utilizem como alimento liberando assim enzimas microbianas extracelulares para a realização de tal tarefa. Desse modo, o ataque microbiano é em muitos aspectos funcionais semelhante ao mecanismo de dissolução – a deterioração química – descrito nos parágrafos anteriores. No entanto, ao contrário dos processos químicos geralmente encontrados no ambiente aonde determinado vestígio ósseo foi enterrado, a ação microbiana é focada em zonas discretas de destruição, ação conhecida também como destruição focal microscópica (COLLINS et al., 2002; HEDGES, 2002; AMBROSE, KRIGBAUM, 2003; SHAHACK-GROSS et al., 2004; GOFFER, 2007).

O estudo da composição de sedimentos e a compreensão da diagênese nos vestígios arqueológicos enterrados têm contribuído grandemente na atualidade para reconstituir, pelo menos parcialmente, os processos que ocasionam as perdas e adições de materiais que ocorrem no registro arqueológico ao longo do tempo. (PATE, 2000; COLLINS et al., 2002; HEDGES, 2002; AMBROSE, KRIGBAUM, 2003; SHAHACK-GROSS et al., 2003; SHAHACK-GROSS et al., 2004; GOFFER, 2007; LOFTUS, SEALY, 2012).

A partir do que foi exposto nos parágrafos anteriores, é possível se perceber então que os processos de deterioração do osso podem ser descritos por três vias fundamentais cada uma produzindo uma alteração macroscópica e microscópica que afetam a integridade deste tipo de material. Cada processo irá influenciar, em último caso, na deterioração dos componentes orgânicos e inorgânicos do vestígio ósseo. Porém, a deterioração do componente orgânico em especial continua a ser um aspecto pouco explorado nos estudos de diagênese (COLLINS et al., 2002).

No Brasil, análises tafonômicas realizadas em vestígios bioarqueológicos são presentes em pequeno número nos últimos anos. Podem ser citados o trabalho de Bartolomucci (2008) que realizou um estudo pleno – envolvendo os três períodos de ocorrência – das variáveis tafonômicas em remanescentes ósseos humanos dos sambaquis fluviais do Vale do Ribeira (SP), e os trabalhos de Bissaro Júnior (2008), Santos e Farias (2009), Andrade (2013) e Farias (2013), nos quais análises parciais foram realizadas em vestígios arqueológicos, paleontológicos – associados a arqueológicos – e até modernos em experimentações.

AVALIANDO A DIAGÊNESE ÓSSEA

As perdas e adições que podem afetar tanto a estrutura molecular de tecidos dentários quanto a ambos componentes do tecido ósseo, podem ser detectadas por técnicas que já são amplamente utilizadas em Arqueologia, e que envolvem espectroscopias vibracionais, como a Raman e infravermelho, mais especificamente, e/ou pelas que envolvem a Difração de Raio-X (PATE; HUTTON; NORRISH, 1989; BERNA; MATTHEWS; WEINER, 2004; ZAZZO et al., 2012; SUI et al., 2013).

No estudo da diagênese óssea algumas análises podem ser realizadas por meio do emprego da Difração de Raio-X. Mais precisamente, o Índice de Cristalinidade (C.I., *cristallinity index*) de um osso arqueológico ou moderno pode ser calculado ao submeter uma amostra deste tipo de material à referida técnica (REICHE; VIGNAUD; MENU, 2002; STATHOPOULOU et al., 2008; PIGA et al., 2009; ABDEL-MAKSoud, 2010).

O cálculo do C.I. é especialmente importante para o estudo da diagênese óssea uma vez que diz respeito à quantidade de matéria inorgânica em relação à orgânica presente na amostra analisada – dado o processo de recristalização que ocorre quase simultaneamente à perda de colágeno em ossos enterrados (BEASLEY, 2014). Desse modo, quanto maior o C.I., maior também foi a perda do colágeno ósseo.

Alterações diagenéticas ocorridas no componente mineral de ossos arqueológicos podem então ser avaliadas inicialmente ao se analisar o pico de difração (002) de uma determinada amostra. Ao se calcular a Largura à Meia Altura (FWHM, *full width at half maximum*) de tal pico, o C.I (1). é por sua vez determinado. No entanto, outros picos de difração de uma mesma amostra podem ser utilizados para o cálculo do C.I. (2) (REICHE; VIGNAUD; MENU, 2002; ABDEL-MAKSOU, 2010). Uma segunda forma de medição consiste no somatório dos valores da altura dos outros três picos de difração de apatita, (112), (300) e (202), e dividir tal resultado pelo valor da altura do pico (211) (Figura 1) (HEDGES; MILLARD; PIKE, 1995; REICHE; VIGNAUD; MENU, 2002):

155

Figura 1. Exemplo de Difração de Raio-X realizada em osso humano, com destaque para os picos utilizados para as diferentes formas de se calcular o C.I. Fonte: adaptada de PERSON et al. (1995, p. 214).

Há ainda uma terceira forma de cálculo do C.I. que foi proposta por Bartsiakos e Middleton (1992) e obedece a fórmula abaixo de acordo com as alturas obtidas para o pico (300) seguindo os procedimentos ilustrados na Figura 2:

$$C.I. (3) = 10 \left(\frac{a}{b} \right)$$

Figura 2. Formas de medir o pico (300) para o cálculo do C.I. proposto por Bartsiakos e Middleton (1992). Fonte: adaptada de BARTSIOKAS e MIDDLETON (1992, p. 68).

Já a espectroscopia no infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR, *Fourier Transform Infrared*) é a técnica mais comumente utilizada em Arqueologia para o estudo da diagênese de ossos e dentes (SUROVELL; STINER, 2001; THOMPSON; GAUTHIER; ISLAM, 2009). Tal espectroscopia, como o próprio nome já denuncia, analisa a interação da radiação infravermelha com a matéria. Para tal, é empregado um algoritmo matemático, a Transformada de Fourier, que possibilita a geração de espectros (BEASLEY, 2014; THOMPSON; GAUTHIER; ISLAM, 2009). A partir dos valores das alturas dos picos presentes, é possível

utilizá-los para calcular determinados índices como o IR-SF (*infrared splitting factor*), espécie de C.I. para a espectroscopia no FTIR, e as relações C/C (Carbonila-carbonato) e C/P (Carbonato-fosfato) (Figura 3) (ROBERTS et al., 2002; SZOSTEK, 2009; FARIAS, 2013).

Figura 3. Exemplo de espectro de osso moderno com destaque para os picos e as fórmulas utilizadas para o cálculo de índices diagenéticos.

O cálculo da relação C/P é particularmente importante para o estudo da diagênese do componente inorgânico ósseo uma vez que diz respeito à presença de radicais de carbonatos (CO₃) e fosfatos (PO₄) na amostra analisada, lembrando que a HAP é um fosfato de cálcio e em ossos ela se apresenta carbonatada (BEASLEY, 2014). Já a relação C/C deve ser inversamente proporcional ao C.I./IR-SF, uma vez que supostamente trata-se da razão entre a quantidade de matéria orgânica pela de inorgânica presente na amostra (THOMPSON; GAUTHIER; ISLAM, 2009).

Além dos índices citados a espectroscopia no FTIR é capaz também de fornecer uma indicação visual que auxilia na tarefa de se avaliar a persistência ou não do colágeno na amostra. Tal indicação é a proeminência ou não do pico Amida I, localizado na região em torno de $1637/1655\text{ cm}^{-1}$, ver figura 3.

Segundo afirmam Beasley e seus colaboradores (2014, p. 19) “em amostras de ossos arqueológicos que contêm uma quantidade mensurável de colágeno o valor do IR-SF tende a ser menor ou igual a 3,3”. Caso tal valor seja maior ou igual a 3,4, muito provavelmente houve perda do colágeno ósseo na amostra. No entanto, mesmo ossos modernos podem possuir um C.I. na faixa de 3,5 (BEASLEY et al., 2014).

158

Já o valor da relação C/P em ossos modernos tende a ser entre 0,31 e 0,65, enquanto em ossos arqueológicos que sofreram alterações diagenéticas tal valor tende a ser menor ou maior do que o intervalo de valores definido para ossos modernos, a depender da natureza das alterações. Por fim, por ser inversamente proporcional ao valor do C.I./IR-SF, o valor da relação C/C em ossos modernos tende a ser sempre maior do que em ossos arqueológicos (THOMPSON; GAUTHIER; ISLAM, 2009).

MATERIAIS E MÉTODOS

Para a avaliação da extensão da diagênese nos ossos dos indivíduos exumados no Sítio Arqueológico Pedra do Alexandre foram empregadas as duas das técnicas apresentadas acima. Seis amostras ósseas dos sepultamentos 2, 15-A, 15-B, 27, 28 e 29 foram então pulverizadas e avaliadas. Segundo dados de suas respectivas

etiquetas, a amostra 2 foi coletada entre os setores XI e XII, a 15A e a 15B no setor III e a 27, a 28 e a 29, entre os setores XXXIV e adjacentes (I e XL) (Figura 4).

As seis amostras foram analisadas no espectrômetro FTIR da marca Bruker modelo Tensor 27, presente no Departamento de Engenharia Química - DEQ da UFPE. As intensidades dos picos dos espectros FTIR também foram medidas com auxílio do *software* OriginPro versão 8.5, o que possibilitou os cálculos do IR-SF e das relações C/P e C/C.

Figura 4. Localização aproximada dos pontos de coleta das amostras ósseas. Fonte: adaptada de MUTZENBERG (2016, p. 98).

A avaliação da extensão da diagênese aqui se deu ao comparar os valores de tais índices obtidos nas amostras arqueológicas com os mesmos obtidos em uma amostra de osso humano moderno cedida pelo Departamento de Anatomia da UFPE e submetida aos mesmos procedimentos (MUTZENBERG et al., 2016). Os valores dos picos e do vale utilizados nos cálculos do IR-SF e das relações C/P e C/C e seus respectivos valores, para a mostra de osso moderno, são observados na Tabela 1.

560	590	600	1030	1415	1455	IR-SF	C/P	C/C
0,09393	0,04847	0,05991	0,12975	0,04877	0,04496	3,17	0,37	0,92

Tabela 1. Valores das alturas dos picos e do vale em 590, do IR-SF e das relações C/P e C/C da amostra de osso humano moderno.

Das seis amostras anteriormente pulverizadas para a espectroscopia no FTIR, cinco foram submetidas ao equipamento de DRX. Para esta análise optou-se por enviar somente uma das amostras do sepultamento 15, aquela proveniente do indivíduo 15-B. As intensidades dos picos dos espectros de DRX também foram medidas com auxílio do software OriginPro versão 8.5, o que tornou possível os três modos de se calcular o C.I.

A avaliação da extensão da diagênese aqui se deu ao comparar os valores do C.I. obtidos nas amostras arqueológicas com os mesmos obtidos na já citada amostra de osso humano moderno (MUTZENBERG et al., 2016), que também foi submetida

aos procedimentos da DRX. Os valores dos picos utilizados para os cálculos do C.I. e seus respectivos valores, no osso moderno, são observados na Tabela 2.

C.I. (FWHM ₀₀₂)	211	112	300	202	C.I. (2)	300a	300b	C.I. (3)
0,31	495	66	53	101	0,44	103	296	3,47

Tabela 2. Valores das alturas dos picos e do C.I. da amostra de osso humano moderno.

Foi realizado também um estudo acerca da composição e do pH do sedimento do Sítio Arqueológico Pedra do Alexandre. A ideia é de que tais resultados possam auxiliar a identificar os fatores contextuais que possibilitaram ou não a ocorrência da diagênese.

161

Para a determinação do pH do solo do sítio, pequenas quantidades – 10g – de 6 amostras sedimentares associados aos sepultamentos foram submetidas a um pHmetro. Para a medição foram produzidas soluções neutras com as amostras saturadas em água, como sugere a literatura (SHAHACK-GROSS et al., 2003; SHAHACK-GROSS et al., 2004; LAGE et al., 2006; LAGE et al., 2007). Duas das amostras foram coletadas na quadrícula B do setor XI e estariam associadas ao sepultamento 2; outras duas foram coletadas na quadrícula B do setor III e por sua vez estariam associadas ao sepultamento 15; por fim, as últimas duas foram coletadas próximas aos sepultamentos 27, 28 e 29 (Figura 7).

Figura 7. Localização aproximada dos pontos de coleta das amostras sedimentares. Fonte: adaptada de MUTZENBERG (2016, p. 98).

A classificação do pH das amostras fora realizada de acordo com a escala de classificação do pH sedimentar sugerida pelo *USDA Natural Resources Conservation Service* (NRCS-USDA, Serviço de Conservação dos Recursos Naturais do Departamento de Agricultura Estadunidense).

A fim de se possibilitar a identificação de suas respectivas composições mineralógicas, das 6 amostras sedimentares aqui utilizadas, 3 amostras – 555, 1389 e 4432, uma de cada setor – foram analisadas pela técnica de DRX. Os

difratogramas resultantes desta análise foram, por fim, processados com o auxílio do *software Match!*.

Por fim, foi realizado um experimento de datação direta com um dente do indivíduo 15-B. Usando a espectroscopia de RPE, que é um método de datação absoluta que teoricamente pode ser aplicado com eficácia em amostras de material inorgânico remanescentes em vestígios humanos. Nesse caso, a ausência de colágeno na amostra não deve impedir a obtenção de resultados. A ideia do experimento era saber se de fato seria possível datar diretamente os indivíduos exumados e se as idades obtidas seriam próximas da cronologia já existente para o sítio.

163

O procedimento de preparo do dente 15B para o experimento foi o seguinte: a limpeza do dente consistiu no banho do mesmo em água destilada enquanto submetido à vibração de ultrassom. Não foi realizado ataque com ácido clorídrico (HCl) no dente, pois isto poderia diminuir ainda mais a quantidade de material datável. O equipamento-tanque de ultrassom utilizado foi o da marca Unique modelo 1540A, e a duração do procedimento era de 5 minutos, no entanto, o mesmo foi repetido tantas vezes quanto se mostrasse necessário. Após a limpeza deu-se a separação mecânica do esmalte e da dentina. Tal processo foi possibilitado pelo uso de um esculpidor Hollembach, um utensílio odontológico. Depois da separação, ambos tecidos dentários foram triturados utilizando um almofariz e pistilo de ágata, tendo o pó resultante de tal processo sido passado por peneiramento em uma peneira simples de chá. Posteriormente os mesmos foram pesados em balança de precisão

e o esmalte dentário foi separado em alíquotas de 60 miligramas que passariam por diferentes intensidades de irradiação artificial, com exceção de uma na qual seria mantida a dosagem natural/o sinal RPE nativo. Foi possível dividir então a massa de esmalte do dente 15B em 7 alíquotas, cada uma irradiada 1 vez, mais uma alíquota onde seria mantida a dose natural. As alíquotas foram irradiadas em aparelhos irradiadores panorâmicos de ^{60}Co modelo Gammacell. Os valores das massas de esmalte resultante do processo de tritramento do dente e das irradiações realizadas nas alíquotas podem ser observados na Tabela 3.

Esmalte (mg)	Valores em Gy irradiados em cada alíquota						
	1	2	3	4	5	6	7
~800	5	7,5	12,5	15	20	25	30

Tabela 3. Valores das massas do esmalte do dente 15B e das irradiações realizadas nas suas respectivas alíquotas.

Os sinais RPE das alíquotas foram então lidos em um espectrômetro RPE da marca Bruker, modelo EMXplus, operado em banda-X. Tal equipamento possui a mais avançada tecnologia, na atualidade, para este tipo de aplicação. Cada alíquota, após cada irradiação, foi lida três vezes. Foi utilizado também o *software* WinEPR. Já as intensidades dos picos dos espectros RPE foram medidas com auxílio do do *software* OriginPro versão 8.5.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A partir das espectroscopias e dos difratogramas foi possível obter então o espectro característico para ossos em todas as amostras analisadas. Todos os índices diagenéticos obtidos nas amostras arqueológicas denunciaram a ocorrência de alterações diagenéticas.

Ao se observar no quadro abaixo os valores obtidos para o IR-SF das amostras, é possível perceber-se um agrupamento dos resultados em duas ordens distintas: 3 amostras apresentaram valores entre 4,44 e 4,93, e as outras 3 apresentam valores que seriam considerados de extrema alteração quando comparados com outros valores presentes na literatura, entre 7,1 e 7,25 (LEE-THORP; SPONHEIMER, 2003; STATHOPOULOU et al., 2008; HOLLUND et al., 2012; BEASLEY et al., 2014) (Quadro 1). No entanto, não há nada de extraordinário nestes valores, todos são semelhantes aos mesmos já apresentados em outros trabalhos aqui referenciados.

165

Grau de alteração	Amostra	IR-SF
Maior Menor	15A	7,25
	15B	7,15
	28	7,10
	2	4,93
	29	4,89
	27	4,44
	Moderna	3,17

Quadro 1. Comparação entre os valores obtidos para o IR-SF das amostras ósseas arqueológicas e moderna.

O quadro 1, mostra que as amostras 15A e 15B, provenientes de diferentes indivíduos em um mesmo sepultamento, apresentaram os maiores índices de alteração diagenética, seguidos de perto pela amostra 28. Tais valores podem ser explicados por uma extensa recristalização que ocorreu no osso à medida em que o colágeno foi degradado. Valores desta ordem indicam também uma extensa perda de colágeno, estando os poros remanescentes agora ocupados por novos minerais formados, em sua maioria a HAp secundária.

É de se estranhar que tal cenário tenha sido o mesmo para a amostra 28 uma vez que as amostras 27 e 29, sepultadas próximas, apresentaram índices mais modestos, indicando que não sofreram tanto com o processo de recristalização. No entanto, tal constatação pode ser explicada por uma disparidade entre os seus respectivos períodos dos sepultamentos. Se o indivíduo 28 tiver sido sepultado alguns milênios antes do que os outros dois, é de se esperar, mas não necessariamente há de se ocorrer, que ele apresente alterações diagenéticas mais extensas.

Apresentando um padrão muito parecido com o do IR-SF, os valores da relação C/P também demonstram que uma alteração mais extensa atingiu igualmente o componente inorgânico das amostras 15A e 15B, seguidas à distância por valores semelhantes que indicam alterações mais leves constatadas nas outras 4 amostras (Quadro 2). No entanto, neste caso os valores referentes aos sepultamentos 27, 28 e 29 apresentaram-se muito parecidos.

Grau de alteração	Amostra	C/P
15A	0,03
	15B	0,03
	2	0,11
	27	0,13
	28	0,14
	29	0,15
	Moderna	0,37

Quadro 2. Comparação entre os valores obtidos para a relação C/P das amostras ósseas arqueológicas e moderna.

É importante ressaltar aqui que uma maior alteração no componente inorgânico não significa necessariamente a perda do mesmo, mas pode indicar, pelo contrário, um aumento de sua presença ou simplesmente que houve mudanças na proporção dos radicais presentes na amostra. Deve ser lembrado que a relação C/P é uma razão entre as quantidades de radicais de Carbonato pela de Fosfato presentes em uma determinada amostra óssea e de que nos ossos a HAp, que é um fosfato de cálcio, apresenta-se carbonatada, o que pode não vir a ocorrer com a HAp secundária em seu processo de formação durante a recristalização. Nesse sentido, um valor cada vez menor da relação C/P significa que a proporção de radicais de Fosfato em uma dada amostra é cada vez maior aos de Carbonato, e isto pode se dar das seguintes formas:

- Durante o processo de recristalização a HAp carbonatada manteve-se constante enquanto uma maior quantidade de HAp secundária não-carbonatada era formada;

- b) Durante o processo de recristalização formou-se uma maior quantidade de HAp secundária não-carbonatada em relação à quantidade de HAp secundária carbonatada;
- c) Durante o processo de hidrólise uma maior quantidade de HAp carbonatada foi perdida enquanto a quantidade de HAp não-carbonatada manteve-se constante; e/ou
- d) Durante o processo de hidrólise uma maior quantidade de HAp carbonatada foi perdida em relação à de HAp não-carbonatada.

Obviamente, o processo de hidrólise pode ocorrer também logo depois ou de forma simultânea ao processo de recristalização, e mesmo em ambientes alcalinos qualquer milímetro de água da chuva ainda é especialmente prejudicial para a persistência do componente inorgânico de ossos, como já afirmado anteriormente, mesmo para HAp secundárias recentemente formadas.

Já os valores da relação C/C apresentaram um padrão totalmente inverso do que era esperado ao se observar os resultados dos índices anteriores (Quadro 3): se de fato as amostras 15A e 15B tivessem perdido a menor quantidade de material orgânico em relação ao inorgânico, como afirma a literatura para estes casos (THOMPSON; GAUTHIER; ISLAM, 2009), os índices do IR-SF para estas mesmas amostras não teriam sido tão altos. Além disso, a amostra moderna estaria mais alterada do que as amostras 15A, 15B e 28.

Grau de alteração	Amostra	C/C
29	0,74
	2	0,89
	27	0,91
	Moderna	0,92
	28	0,97
	15B	0,98
	15A	0,98

Quadro 3. Comparação entre os valores obtidos para a relação C/C das amostras ósseas arqueológicas e moderna.

O cálculo de tal índice tem se mostrado controverso não somente neste trabalho. Ao se observar a literatura que trata da utilização de índices diagenéticos obtidos em espectroscopias no FTIR, é possível perceber que alguns autores simplesmente ignoram totalmente a aplicação da relação C/C (NIELSEN-MARSH; HEDGES, 2000; MALAINEY, 2011; SZOSTEK et al, 2011). Outros inclusive vão além e afirmam que o pico 1455, considerado nesta pesquisa como referente ao radical de Carbonila, seria na verdade referente ao radical Carbonato (BUTLER; DAWSON, 2013; BEASLEY et al., 2014). Se esse for o caso, tal relação consistiria então de uma razão entre dois picos com valores de alturas muito semelhantes, porém distintos, ambos referentes ao radical de Carbonato. E como é de se esperar, um valor dividido por ele mesmo ou por outro semelhante resulta em um índice igual ou próximo a 1, respectivamente.

Coincidentemente ou não, os valores obtidos nesta pesquisa para a relação C/C são perigosamente próximos de 1. Comparando então as amostras de acordo com os outros dois índices obtidos na espectroscopia no FTIR – o IR-SF e a relação C/P –, a amostra 15A demonstra-se a mais alterada, seguida pelas amostras 15B, 28, 2, 29 e 27, em ordem de grau alteração (Figura 8).

Figura 8. Gráfico comparativo do IR-SF e da relação C/P das amostras ósseas analisadas na espectroscopia no FTIR.

Quanto à proeminência do pico Amida I nos espectros, na figura abaixo é possível se observar o que seria apenas o resquício desse pico nas amostras arqueológicas, demonstrando a pouca persistência do colágeno nas mesmas quando comparadas com a amostra moderna (Figura 9).

Figura 9. Comparação entre as alturas do pico Amida I das amostras arqueológica e moderna.

É possível agora perceber o motivo pelo qual somente uma amostra do sepultamento 15 foi enviada para análise por DRX: as mesmas apresentavam índices diagenéticos muito semelhantes. Tal semelhança deve-se provavelmente às mesmas condições locais enfrentadas por tais amostras enquanto partes de um mesmo sepultamento.

Como pode ser observado no quadro a seguir, a amostra 15B também apresentou a maior alteração no C.I. calculado a partir da FWHM do pico 002. Todos os valores para este índice foram condizentes com a literatura, inclusive o da amostra moderna (KOCH; TUROSS; FOGEL, 1997; REICHE; VIGNAUD; MENU, 2002; FARLOW; ARGAST, 2006; ABDEL-MAKSOUUD, 2010; ROGERS et al., 2010) (Quadro 4).

Grau de alteração	Amostra	C.I. (FWHM ₀₀₂)
<div style="text-align: center;"> <p>Maior</p> <p>Menor</p> </div>	15B	0,23
	29	0,24
	28	0,26
	2	0,27
	27	0,28
	Moderna	0,31

Quadro 4. Comparação entre os valores obtidos para o C.I. (FWHM₀₀₂) das amostras ósseas arqueológicas e moderna.

Comparando tais valores com o IR-SF, a amostra 15B demonstra-se a mais alterada, seguida pelas amostras 28, 29, 2 e 27, em ordem (Figura 10).

Figura 10. Gráfico comparativo do IR-SF e do C.I. (FWHM₀₀₂) das amostras ósseas analisadas na DRX.

Diferentemente do IR-SF, no entanto, para o C.I. (FWHM₀₀₂) todos os valores apresentam-se muito próximos, o que pode indicar duas constatações:

- Os graus de alteração entre as amostras do sepultamento 15 e as demais não são tão diferentes como veio a demonstrar tanto o IR-SF quanto a relação C/P; ou

- b) A resolução de observação proporcionada pela escala de valores do C.I. (FWHM₀₀₂) passa a falsa ideia de que tais graus de alteração são muito parecidos.

Já os resultados das outras duas formas de se calcular o C.I. não apresentaram padrões que podem ser correlacionados com os índices anteriormente analisados (Quadros 5 e 6). Tem-se aqui portanto, dois casos parecidos com o da relação C/C.

Grau de alteração	Amostra	C.I. (2)
Maior Menor	29	0,52
	15B	0,50
	28	0,49
	Moderna	0,44
	27	0,39
	2	0,28

Quadro 5. Comparação entre os valores obtidos para o C.I. (2) das amostras ósseas arqueológicas e moderna.

Grau de alteração	Amostra	C.I. (3)
Maior Menor	29	6,03
	15B	4,55
	27	4,32
	28	4,07
	Moderna	3,47
	2	3,31

Quadro 6. Comparação entre os valores obtidos para o C.I. (3) das amostras ósseas arqueológicas e moderna).

Um fato muito curioso constatado nestes dois índices é que pelo menos uma amostra apresentava um C.I. menor do que a amostra moderna, tendo a amostra 2

aparecido desta forma em ambos os índices. Tal fato não encontra semelhança em nenhum outro resultado publicado dentre os trabalhos referenciados nesta dissertação e que tratam do tema.

Teoricamente tais valores podem ser explicados por uma possível perda de material inorgânico aliada à ausência do processo de recristalização na amostra. Se este for o caso, a inexistência de constatações semelhantes na literatura podem indicar que o cálculo destes dois últimos índices não seria apropriado para determinados cenários/contextos nos quais não houve somente a alteração, mas sim perda de parte do componente inorgânico. No entanto, somente com os dados aqui apresentados é impossível confirmar tais afirmações.

174

Observando de uma forma geral os índices diagenéticos que fornecem uma maior quantidade de informações – o IR-SF, a relação C/P e o C.I. (FWHM₀₀₂) – é possível inferir que as duas amostras ósseas referentes ao sepultamento 15 apresentaram uma maior perda de colágeno ósseo (voluntariamente ignora-se aqui o IR-SF de 7,10 para a amostra 28), enquanto as demais amostras arqueológicas apresentaram perdas muito semelhantes e em menor grau:

Grau de alteração: 15A > 15B > 28 > (2 e 29) > 27

Tais afirmações relacionam-se, portanto, com os resultados das medições de pH, no quais os dois sedimentos associados às amostras do sepultamento 15 apresentaram

os menores valores (Quadro 7), um levemente ácido e outro levemente alcalino, o que indicaria:

- a) que qualquer milímetro de água da chuva seria um potencial causador de perda ou pelo menos de alteração do colágeno ósseo mediante uma hidrólise levemente ácida, ainda que tal processo seja lento; e
- b) que o “micro-ambiente” quase neutro encontrado no Setor III seria o ideal para uma intensa atividade microbiana, que por sua vez deve ter atacado um colágeno já tornado mais gelatinoso pela ocorrência da hidrólise.

175

Amostra	Setor	Amostras ósseas associadas	pH	Classificação
544	XI	2	8,44	Moderadamente alcalino
555	XI	2	8,36	Moderadamente alcalino
1314	III	15A, 15B	7,53	Levemente alcalino
1389	III	15A, 15B	6,37	Levemente ácido
4431	XXXIV	27,28, 29	8,24	Moderadamente alcalino
4432	XXXIV	27,28, 29	8,68	Fortemente alcalino

Quadro 7. Resultados das medições de pH dos sedimentos associados.

Já os demais sedimentos analisados, por terem apresentado pH alcalino, devem ter possibilitado uma certa conservação do componente inorgânico das outras quatro amostras e consequentemente dificultado o acesso de micro-organismos ao colágeno. No entanto, um ambiente alcalino não impede a dissolução do

componente inorgânico na ocorrência de hidrólises e, mesmo tratando-se de um processo lento, tal dissolução facilita o trabalho dos micro-organismos.

Algo muito curioso é que a amostra sedimentar 555, que apresentou pH da ordem de 8,36, ou seja, moderadamente alcalino, também apresentou entre seus componentes o mineral brushita. A brushita é um fosfato de cálcio assim como a HAp, no entanto, a mesma é formada em ambientes que apresentam pH ácido, a partir da reação de soluções ricas em fosfato com a calcita e/ou a argila (ANTHONY et al., 2003). Levando-se em consideração o contexto do Sítio Arqueológico Pedra do Alexandre existem dois caminhos possíveis para a formação da brushita na amostra sedimentar 555:

- a) O pH da referida amostra não foi sempre constante ao longo do tempo. Nesse caso, se no passado tal pH tiver sido ácido, água das chuvas pode ter possibilitado a ocorrência de hidrólises ácidas, que por sua vez geraram soluções de fosfato proveniente da HAp dos ossos, estas vindo a reagir com as argilas do sedimento circundante e, por fim, formando então minerais de brushita; e/ou
- b) O pH moderadamente alcalino possibilitou uma intensa atividade microbiana, que por sua vez liberou ácidos como resultado do ataque ao colágeno, gerando soluções pontuais de fosfato proveniente da HAp dos ossos, estas vindo a reagir com as argilas do sedimento circundante e, por fim, formando então minerais de brushita.

A baixa pluviometria da região (Tabela 4), o pH medido no sedimento (Quadro 7) e a pouca proporção de brushita no sedimento são indícios de que pelo menos um dos caminhos pode ter ocorrido, ou ambos, em períodos distintos.

Carnaúba dos Dantas												
Mês	Jan	Fev	Mar	Abr	Mai	Jun	Jul	Ago	Set	Out	Nov	Dez
mm	38	85	143	120	44	19	11	3	2	2	3	17

Tabela 4. Média mensal dos índices pluviométricos para os municípios de Carnaúba dos Dantas e Acari, Rio Grande do Norte, entre os anos de 1982 e 2012, valores em milímetros. Fonte: adaptada do *site Climate Data*: <<https://pt.climate-data.org/location/880367>>. Acesso em: 15 Jan. 2016.

177

Por fim, tem-se o resultado do experimento de datação realizado no dente 15B que resultou em uma dose acumulada de radiação (D_{ac}) da ordem de 4,67 Gy. Se for considerado, por exemplo, que algo em torno de 1 mGy de radiação tenha incidido anualmente na amostra, tal dente teria então uma idade aproximada de 4.670 anos AP.

CONCLUSÃO

Os resultados da análise amostral aleatória realizada aponta para a conclusão de que todo o conjunto de vestígios ósseos do Sítio Arqueológico Pedra do Alexandre foi alterado diageneticamente, ainda que em diferentes graus, como foi possível perceber ao se comparar os índices diagenéticos do conjunto amostral com os mesmos da amostra moderna. As alterações atingiram ambos os componentes

ósseos, no entanto, o componente orgânico notadamente foi o mais afetado pelos processos que ocasionam perda, como já era esperado, enquanto o componente inorgânico de algumas amostras, como as do sepultamento 15, demonstram ter passado por processos mais extensos de recristalização do que de perda.

Os índices diagenéticos do IR-SF, da relação C/P e do C.I. (FWHM₀₀₂) mostraram-se confiáveis e, de uma forma geral, correlacionáveis entre si e com os valores obtidos para o pH das amostras sedimentares. Se a avaliação da extensão da diagênese tiver de ser realizada mediante emprego de uma das duas técnicas destrutivas aqui utilizadas, a mais indicada seria a espectroscopia no FTIR-ATR uma vez que o C.I. (FWHM₀₀₂) obtido na DRX oferece uma resolução de observação que não parece ser a mais adequada para a efetiva realização desta tarefa. Os padrões encontrados para os demais índices mostram-se confusos e talvez mereçam uma maior discussão quanto às suas aplicabilidades. Uma certeza é que nenhum dos índices diagenéticos retorna diretamente informações sobre a persistência ou não do colágeno ósseo, apesar de ser possível inferi-las a partir das respectivas interpretações dos mesmos. Desse modo, a única forma de se obter diretamente tal informação é a partir da comparação visual do pico Amida I entre amostras arqueológica(s) e moderna.

A constatação de alterações diagenéticas nas amostras não necessariamente significa a impossibilidade de datação direta das mesmas por Radiocarbono-AMS. Sabe-se que uma amostra óssea e um dente ambos provenientes do indivíduo 29

testaram negativo para a presença de colágeno no momento de suas datações. Imaginava-se que tais amostras possuíam a maior chance de serem datadas devido ao seu bom estado de conservação, macroscopicamente falando, em relação a todo o conjunto de vestígios ósseos e dentários do Sítio Arqueológico Pedra do Alexandre. No entanto, em dois dos três índices diagenéticos cujos resultados demonstraram maior confiabilidade – o IR-SF, a relação C/P e o C.I. (FWHM₀₀₂) – a amostra óssea 27 apresentou valores que indicam um menor grau de alteração do que a amostra 29. Extrapole-se tal constatação observada em um grupo aleatório de 6 amostras para um conjunto de pelo menos 36 indivíduos: proporcional, microscópica e hipoteticamente falando, ter-se-ia pelo menos seis indivíduos que apresentariam alterações diagenéticas mais leves do que o indivíduo 29. Neste caso, não há ainda como se descartar a possibilidade de datação direta de alguns destes indivíduos por Radiocarbono-AMS, uma vez que para isso seria necessária a avaliação da extensão da diagênese em amostras provenientes de todos os indivíduos exumados no referido sítio.

O pH dos sedimentos associados certamente não foi o principal causador das perdas do colágeno ósseo uma vez que este índice apresentou-se básico em 5 das 6 medições realizadas, diferentemente do que era pensado no início desta pesquisa. Sem dúvidas, a ação de uma hidrólise levemente ácida pode ocasionar a perda do colágeno, e outra mesmo fortemente alcalina pode ocasionar a longo prazo a total dissolução do componente inorgânico, no entanto, tratam-se de processos mais lentos e que neste caso parecem ter derivado somente em alterações iniciais que,

por fim, facilitaram a ação dos micro-organismos presentes no sedimento. É importante salientar que esta conclusão só faz sentido se os valores obtidos para o pH das amostras sedimentares tenham se mantido regulares ao longo dos últimos milênios, algo que não necessariamente ocorreu, obviamente. Muito provavelmente os principais responsáveis pela não persistência do componente orgânico foram de fato os micro-organismos presentes no sedimento do sítio. A proximidade com a neutralidade, perceptível em todos os valores obtidos para o pH, denuncia a existência de um ambiente que favorece uma intensa atividade microbiana. Inclusive, a amostra 1389 que apresentou-se levemente ácida pode ter sido tornada desta forma justamente como resultado desta intensa atividade microbiana.

180

Em termos de como foi convencionada a organização espacial do sítio, pode-se inferir que o Setor III e adjacências apresenta um contexto mais favorável à ocorrência dos processos que levam à perda do colágeno ósseo do que os setores XI e XXXIV e suas respectivas adjacências. Dessa forma, amostras ósseas de outros indivíduos possivelmente encontrados no Setor III devem apresentar índices diagenéticos que indicam tão extensas alterações quanto as amostras 15A e 15B. Semelhante cenário deve ocorrer para os outros setores avaliados nesta investigação e também para cada outro setor ainda não contemplado do referido sítio.

A D_{ac} obtida no experimento de datação com a espectroscopia de RPE indica que a idade do indivíduo 15-B deve estar posicionada entre 4.000 e 5.000 anos AP, ou seja, ainda na metade mais recente do período cronológico já estabelecido para a

ocupação do Sítio Arqueológico Pedra do Alexandre a partir da datação de carvões vegetais associados por Radiocarbono, tal resultado pode ser inclusive extrapolado para o outro indivíduo do sepultamento 15. No entanto, uma datação plena do dente utilizado envolveria uma medição da taxa anual de radiação que incidiu sobre a amostra, a TD. É importante lembrar que a amostra óssea deste indivíduo – juntamente com a amostra proveniente do indivíduo 15-A – apresentou o maior grau de alteração dentre as avaliadas ao longo desta pesquisa, o que comprova que os efeitos dos processos diagenéticos são imprevisíveis e podem afetar extensamente vestígios considerados relativamente recentes. Na ausência ou pouca persistência do colágeno, a espectroscopia de RPE mostra-se capaz de datar direta e plenamente os dentes dos indivíduos exumados no referido sítio, ainda que os resultados possam apresentar uma maior margem de erro por supostamente suas idades serem relativamente recentes, ou seja, menores do que 20.000 anos.

Os objetivos definidos e as hipóteses levantadas foram respectivamente alcançados e testadas ao longo desta pesquisa, no entanto, as indagações que deram origem à mesma só podem ser respondidas parcialmente dados os caracteres amostral e experimental das análises aqui realizadas. Para respostas mais completas devem ser realizadas avaliações e datações de todo o conjunto de vestígios ósseos e dentários, respectivamente, do Sítio Arqueológico Pedra do Alexandre.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABDEL-MAKSoud, G. Comparison between the properties of "accelerated-aged" bones and archaeological bones. *Mediterranean Archaeology and Archaeometry*, Grécia, v. 10, n. 1, 2010, pp. 89-112.

AMBROSE, S. H.; KRIGBAUM, J. Bone chemistry and bioarchaeology. *Journal of Anthropological Archaeology*, [S.l.], v. 22, 2003, pp. 193-199.

ANDRADE, L. C. A fossilização em vertebrados pleistocênicos de Araras, Rondônia e o desenvolvimento regional. 82f. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-graduação em Desenvolvimento Regional e Meio Ambiente, Fundação Universidade Federal de Rondônia, 2013.

ANTHONY, J. W.; BIDEAUX, R. A.; BLADH, K. W.; NICHOLS, M. C. (eds.). *Handbook of Mineralogy*. 1. ed. Chantilly: Mineralogical Society of America, 2003.

BARTOLOMUCCI, R.. Preservação óssea: um estudo tafonômico dos remanescentes ósseos humanos dos sambaquis fluviais do vale da Ribeira de Iguape, SP. 165f. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-graduação em Arqueologia, Universidade de São Paulo, 2008.

BARTSIOKAS, A.; MIDDLETON, A. P. Characterization and Dating of Recent and Fossil Bone by X-Ray Diffraction. *Journal of Archaeological Science*, [S.l.], v. 19, n. 1, 1992, pp. 63-72.

BEASLEY, M. M.; BARTELINK, E. J.; TAYLOR, L.; MILLER, R. M. Comparison of transmission FTIR, ATR, and DRIFT spectra: implications for assessment of bone bioapatite diagenesis. *Journal of Archaeological Science*, [S.l.], v. 15, 2014, pp. 16-22.

BERNA, F.; MATTHEWS, A.; WEINER, S. Solubilities of bone mineral from archaeological sites: the recrystallization window. *Journal of Archaeological Science*, [S.l.], v. 31, n. 7, 2004, pp. 867-882.

BINFORD, L. R. *Bones: ancient men and modern myths*. 1. ed. Orlando: Academic Press, Inc., 1981a.

BISSARO JÚNIOR, M. C. Tafonomia como ferramenta zooarqueológica de interpretação: viés de representatividade óssea em sítios arqueológico, paleontológico e etnográfico. 107f. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-graduação em Ecologia dos Ecossistemas Terrestres e Aquáticos, Universidade de São Paulo, 2008.

BORGES, C. C. L. Uma narrativa pré-histórica. O cotidiano de antigos grupos humanos no sertão do Seridó/RN. 183f. Tese (Doutorado) – Programa de Pós-graduação em História, Universidade Estadual de São Paulo, 2008.

BRADY, A. L.; WHITE, C. D.; LONGSTAFFE, F. J.; SOUTHAM, G. et al. Investigating intra-bone isotopic variations in bioapatite using IR-laser ablation and micromilling: Implications for identifying diagenesis? *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, [S.l.], v. 266, 2008, pp. 190-199.

BROWN, T.; BROWN, K. *Biomolecular Archaeology An Introduction*. 1. ed. Chichester: John Wiley & Sons, 2011.

BUTLER, D. H.; DAWSON, P. C. Accessing Hunter-Gatherer site structures using Fourier transform infrared spectroscopy: applications at a Taltheilei settlement in the Canadian Sub-Arctic. *Journal of Archaeological Science*, [S.l.] v. 40, 2013, pp. 1731-1742.

CECCANTI, B.; LANDI, A.; BARTOLI, F.; MALLEGNI, F.; MASCIANDARO, G.; CARMIGNANI, A.; MACCI, C. Study and control of the geochemical processes responsible of diagenetic alteration of archaeological bones. *Atti Soc. tosc. Sci. nat., Mem., Serie A, Toscana*, v. 112, 2007, pp. 61-68.

CISNEIROS, D. Prática Funerárias na Pré-história do Nordeste do Brasil: uma apresentação metodológica. *CLIO. Série Arqueológica (UFPE)*, Recife, v. 1, 2006, pp. 171-207.

COLLINS, M. J.; NIELSEN-MARSH, C. M.; HILLER, J.; SMITH, C. I.; ROBERTS, J. P.; PRIGODICH, R. V.; WESS, T. J.; CSAPÒ, J.; MILLARD, A. R.; TURNER-WALKER, G. The survival of organic matter in bone: a review. *Archaeometry*, Oxford, v. 44, n. 3, 2002, pp. 383-394.

FARIAS, A. A. Diagênese óssea em ambiente semiárido brasileiro: modelagem e experimentações com sedimentos do sítio Pedra do Alexandre. 84f. Dissertação (Mestrado)

– Programa de Pós-graduação em Arqueologia e Conservação Patrimonial, Universidade Federal de Pernambuco, 2013.

FARLOW, J. O.; ARGAST, A. Preservation of fossil bone from the Pipe Creek Sinkhole (Late Neogene, Grant County, Indiana, U.S.A.). *J. Paleont. Soc. Korea.*, Seul, v. 22, n. 1, 2006, pp. 51-75.

GARRISON, E. G. *Techniques in Archaeological Geology*. 1. ed. Nova Iorque: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2003.

GOFFER, Z. *Archaeological Chemistry*. 2. ed. Hoboken: John Wiley & Sons, Inc., 2007.

GRUPE, G.; HARBECK, M. Taphonomic and Diagenetic Processes. In: HENKE, W.; TATTERSALL, I. (eds.). *Handbook of Paleoanthropology*. 2. ed. Heidelberg: Springer, 2015.

HAGLUND, W. D.; SORG, M. H. (eds.). *Forensic Taphonomy: the postmortem fate of humans remains*. 1. ed. Boca Raton: CRC Press, 1997.

_____. *Advances in forensic taphonomy: method, theory, and archaeological perspectives*. 1. ed. Boca Raton: CRC Press, 2002.

HEDGES, R. E. M. Bone diagenesis: an overview of processes. *Archaeometry*, Oxford, v. 44, n. 3, 2002, pp. 319-328.

HEDGES, R. E. M.; MILLARD, A. R.; PIKE, A. W. G. Measurements and Relationships of Diagenetic Alteration of Bone from Three Archaeological Sites. *Journal of Archaeological Science*, [S.l.], v. 22, 1995, pp. 201-209.

HOLLUND, H. I.; ARIESE, F.; FERNANDES, R.; JANS, M. M. E.; KARS, H. Testing an alternative high-throughput tool for investigating bone diagenesis: FTIR in attenuated total reflection (ATR) mode. *Archaeometry*, Oxford, v. 55, n. 3, 2012, pp. 507-532.

KOCH, P. L.; TUROSS, N.; FOGEL, M. L. The Effects of Sample Treatment and Diagenesis on the Isotopic Integrity of Carbonate in Biogenic Hydroxylapatite. *Journal of Archaeological Science*, [S.l.], v. 24, 1997, pp. 417-429.

LAGE, M. C. S. M.; FABRIS, J. D.; MORAES, B. C.; CAVALCANTE, L. C. D. Análise Química de Sedimentos como indicador de ocupação humana pré-histórica no Parque Nacional Serra da Capivara. *CLIO. Série Arqueológica* (UFPE), Recife, v. 1, 2006, pp. 103-122.

LAGE, M. C. S. M.; CAVALCANTE, L. C. D.; SANTOS, J. S. Estudo Químico de sedimentos arqueológicos do Parque Nacional Serra da Capivara. *FUMDHAMENTOS*, São Raimundo Nonato, v. 1, 2007, pp. 106-114.

LEE-THORP, J.; SPONHEIMER, M. Three case studies used to reassess the reliability of fossil bone and enamel isotope signals for paleodietary studies. *Journal of Anthropological Archaeology*, [S.l.], v. 22, 2003, pp. 208-216.

LOFTUS, E.; SEALY, J. Technical note: interpreting stable carbon isotopes in human tooth enamel: an examination of tissue spacings from South Africa. *American Journal of Physical Anthropology*, [S.l.], v. 147, n. 3, 2012, pp. 499-507.

MACEDO, H. A. M. Pesquisas arqueológicas realizadas em Carnaúba dos Dantas, sertão do Seridó: um balanço. *XVII Semana de Humanidades*, Natal: UFRN, 2009, pp. 1-39.

MALAINÉY, M. E. *A Consumer's Guide to Archaeological Science: Analytical Techniques*. 1. ed. Springer: Nova York, 2011.

MARTIN, G. O cemitério pré-histórico “Pedra do Alexandre” em Carnaúba dos Dantas, RN (Brasil). *CLIO – Arqueológica, Recife*, v. 11., 1995/1996, pp. 43-57.

_____. Fronteiras estilísticas e culturais na Arte Rupestre do Seridó RN. *CLIO. Série Arqueológica* (UFPE), Recife, v. 15, n.1, 2003, pp. 11-32.

_____. *Pré-História do Nordeste do Brasil*. 5. ed. Recife: Universitária da UFPE, 2008.

MARTIN, G.; BORGES, F. M.; SENA, V. K.; SALDANHA, R. S. M.; ALMEIDA, M.; NOGUEIRA, M. A. A.; BARBOSA, C. C. A. Levantamento arqueológico da área arqueológica do Seridó - Rio Grande do Norte - Brasil: Nota Prévia. *CLIO. Série Arqueológica* (UFPE), Recife, v. 2, 2008, pp. 1-18.

MAYS, S. *The archaeology of human bones*. 1. ed. Londres: Routledge, 1998.

MELLO E ALVIM, M. C.; UCHÔA, D. P.; SILVA, S. M. Osteobiografia da população pré-histórica do abrigo Pedra do Alexandre, Carnaúba dos Dantas, RN. *CLIO – Arqueológica*, Recife, v. 11, 1995/1996, p. 17-42.

MUTZENBERG, D. S. Gênese e ocupação pré-histórica do Sítio Arqueológico Pedra do Alexandre: uma abordagem a partir da caracterização paleoambiental do Vale do Rio Carnaúba-RN. 142f. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-graduação em Arqueologia e Conservação Patrimonial, Universidade Federal de Pernambuco, 2007.

MUTZENBERG, D. C. S.; SULLASI, H. S. L.; FARIAS, A. A.; SANTOS, A. L. C.; BARBOSA, M. B. G. Fundamentos da diagenese óssea e suas formas de avaliação usando as técnicas espectroscópicas de FTIR-ATR e DRX. *Clio Arqueológica*, Recife, v. 30, n. 2, 2016, pp. 154-188.

NIELSEN-MARSH, C. M.; HEDGES, R. E. M. Patterns of Diagenesis in Bone I: The Effects of Site Environments. *Journal of Archaeological Science*, [S.l.], v. 27, n. 12, 2000, pp. 1139-1150.

PATE, F. D. Bone chemistry and palaeodiet: Bioarchaeological research at Roonka Flat, lower Murray River, South Australia 1983 - 1999. *Australian Archaeology*, [S.l.], v. 50, 2000, pp. 67-74.

PATE, F. D.; HUTON, J. T. The use of soil chemistry data to address post-mortem diagenesis in bone mineral. *Journal of Archeological Science*, [S.l.], v. 15, n. 6, 1988, pp. 729-739.

PATE, F. D.; HUTTON, J. T.; NORRISH, Keith. Ionic exchange between soil solution and bone: toward a predictive model. *Applied Geochemistry*, Grã-Bretanha, v. 4, n. 3, 1989, pp. 303-316.

PERSON, A.; BOCHERENS, H.; SALIÈGE, J. F.; PARIS, F.; ZEITOUN, V.; MARTINE, G. Early Diagenetic Evolution of Bone Phosphate: An X-ray Diffractometry Analysis. *Journal of Archaeological Science*, [S.l.], v. 22, 1995, pp. 211-221.

PIGA, G.; THOMPSON, T. J.; MALGOSA, A.; ENZO, S. The Potential of X-Ray Diffraction in the Analysis of Burned Remains from Forensic Contexts. *Journal of Forensic Science*, [S.l.], v. 54, n. 3, 2009, pp. 534-539.

PRUVOST, M.; SCHWARZ, R.; CORREIA, V. B.; CHAMPLLOT, S.; BRAGUIER, S.; MOREL, N.; FERNANDEZ-JALVO, Y.; GRANGE, T.; GEIGL, E. M. Freshly excavated fossil bones are best for amplification of ancient DNA. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, Washington, v. 104, n. 3, 2007, pp. 739-744.

QUEIROZ, A. N. Fauna de vertebrados do sítio arqueológico Pedra do Alexandre, Carnaúba dos Dantas, RN, Brasil: Uma abordagem zooarqueológica e tafonômica. *CLIO. Série Arqueológica (UFPE)*, Recife, v. 1, n.15, 2002, pp. 267-282.

QUEIROZ, A. N; CARDOSO, G. M. B. Nota prévia sobre a fauna holocênica de vertebrados do sítio arqueológico “Pedra do Alexandre”, Carnaúba dos Dantas–RN, Brasil. *CLIO – Arqueológica, Recife*, v. 11., 1995/1996, pp. 43-57.

RAMOS, A. C. P. T. Estudo dos Pigmentos do Sítio Pré-histórico Pedra do Alexandre - Carnaúba dos Dantas - RN. *CLIO – Arqueológica, Recife*, v. 11., 1995/1996, pp. 59-70.

REICHE, I.; VIGNAUD, C.; MENU, M. The crystallinity of ancient bone and dentine: new insights by transmission electron microscopy. *Archaeometry*, Oxford, v. 44, n. 3, 2002, pp. 447-459.

ROBERTS, S. J.; SMITH, C. I.; MILLARD, A.; COLLINS, M. J. The taphonomy of cooked bone: characterising boiling and its physico-chemical effects. *Archaeometry*, Oxford, v. 44, n. 3, 2002, pp. 485-494.

ROGERS, K.; BECKETT, S.; KUHN, S.; CHAMBERLAIN, A.; CLEMENT, J. Contrasting the crystallinity indicators of heated and diagenetically altered bone mineral. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, [S.l.], v. 296, n. 1-2, 2010, pp. 125-129.

SANTOS, J. S.; FARIAS, A. A. Diagênese óssea nos cemitérios indígenas dos sertões da Paraíba. *Clio. Série Arqueológica, Recife*, v. 24, 2009, pp. 111-125.

SHAHACK-GROSS, R.; MARSHALL, F.; WEINER, S. Geo-Ethnoarchaeology of Pastoral Sites: The Identification of Livestock Enclosures in Abandoned Maasai Settlements. *Journal of Archaeological Science*, [S.l.], v. 30, n. 4, 2003, pp. 439-459.

SHAHACK-GROSS, R.; BERNA, F.; KARKANAS, P.; WEINER, S. Bat guano and preservation of archaeological remains in cave sites. *Journal of Archaeological Science*, [S.l.], v. 31, n. 9, 2004, pp. 1259-1272.

SILVA, S. F. S. M. *Arqueologia funerária: corpo, cultura e sociedade*. 1. ed. Recife: PROEXT-UFPE & Ed. Universitária da UFPE, 2014.

SMITH, C. I.; CRAIG, O. E.; PRIGODICH, R. V.; NIELSEN-MARSH, C. M.; JANS, M. M. E.; VERMEER, C.; COLLINS, M. J. Diagenesis and survival of osteocalcin in archaeological bone. *Journal of Archaeological Science*, [S.l.], v. 32, n. 1, 2005, pp. 105-113.

STATHOPOULOU, E. T.; PSYCHARIS, V.; CHRYSSIKOS, G. D.; GIONIS, V.; THEODOROU, G. Bone diagenesis: New data from infrared spectroscopy and X-ray diffraction. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, [S.l.], v. 266, n. 3-4, 2008, pp. 168-174.

STODDER, A. L. W. Taphonomy and the nature of archaeological assemblages. In: KATZENBERG, M. A.; SAUNDERS, S. R. (eds.). *Biological anthropology of the human skeleton*. 2. ed. Hoboken: John Wiley & Sons, Inc., 2008, pp. 71-116.

SUI, T.; SANDHOLZER, M. A.; BAIMPAS, N.; LANDINI, G.; WALMSLEY, A. D.; LUMLEY, P. J.; KORSUNSKY, M. Ultrastructural Changes in Burnt Dental Tissue Revealed by Synchrotron X-ray Scattering. *Proceedings of the International MultiConference of Engineers and Computer Scientists 2013, Hong Kong*, v. 2, 2013, pp. 775-779.

SULLASI, Henry, S. L.; SANTOS, André, L. C.; SILVA, Sérgio, F. S. M., Bone diagenesis study of the burials from the Pedra do Alexandre archaeological site, Carnaúba dos Dantas, Rio Grande do Norte, Brazil. In: *Cadernos do Lepaarq*, v. XV, n.30., 2018. p. 162-178.

SUROVELL, T. A.; STINER, M. C. Standardizing Infra-red Measures of Bone Mineral Crystallinity: an Experimental Approach. *Journal of Archaeological Science*, [S.l.], v. 28, 2001, pp. 633-642.

SZOSTEK, K. Chemical signals and reconstruction of life strategies from ancient human bones and teeth – problems and perspectives. *Anthropological Review*, [S.l.], v. 72, 2009, pp. 3-30.

SZOSTEK, K.; STEPAŃCZAK, B.; SZCZEPANEK, A.; KĘPA, M.; GŁĄB, H.; JAROSZ, P.; WŁODARCZAK, P.; TUNIA, K.; PAWLYTA, J.; PALUSZKIEWICZ, C.; TYLKO, G. Diagenetic signals from ancient human remains – bioarchaeological applications. *MINERALOGIA*, Polónia, v. 42, n. 2-3, 2011, pp. 93-112.

THOMPSON, T. J. U.; GAUTHIER, M.; ISLAM, M. The application of a new method of Fourier Transform Infrared Spectroscopy to the analysis of burned bone. *Journal of Archaeological Science*, [S.l.], v. 36, n. 3, 2009, pp. 910-914.

WALKER, M. *Quaternary Dating Methods*. 1. ed. Chichester: John Wiley & Sons Ltd, 2005.

WEINER, S. *Microarchaeology: beyond the visible archaeological record*. 1. ed. Cambridge: Cambridge Press, 2010.

ZAZZO, A.; SALIÈGE, J. F.; LEBON, M.; LEPETZ, S.; MOREAU, C. Radiocarbon dating of calcined bones: insights from combustion experiments under natural conditions. *Radiocarbon*, Tucson, v. 54, n. 3-4, 2012, pp. 855-866.