



*ESTUDO QUÍMICO DE SEDIMENTOS ARQUEOLÓGICOS DO  
PARQUE NACIONAL SERRA DA CAPIVARA  
PIAUÍ - BRASIL*

*M. C. LAGE<sup>1</sup>; L.CAVALCANTE<sup>2</sup>; J.SANTOS<sup>3</sup>*

## Introdução

A pré-história americana está sendo construída graças a inúmeros trabalhos como os desenvolvidos no Parque Nacional Serra da Capivara, sudeste do Piauí. Ali centenas de sítios pré-históricos descortinam para o mundo moderno vestígios de uma cultura rica e de um ambiente outrora próspero para o homem viver em harmonia com a natureza. Todo o território piauiense encontra-se marcado pela presença do homem pré-histórico, o que pode ser visualizado pelos milhares de sítios arqueológicos distribuídos em toda a extensão territorial do Estado, sendo a maioria deles caracteristicamente de arte rupestre, embora também sejam encontrados sítios históricos, aldeias de agricultores ceramistas, oficinas líticas, sítios paleontológicos e com enterramentos.

Notadamente a região do PARNA Serra da Capivara tem se transformado em laboratório para cientistas de todo o mundo, em vista do rico potencial arqueológico enriquecido constantemente com novas descobertas.

Montar o quebra-cabeça capaz de explicar a aventura do homem americano exige um trabalho interdisciplinar que tem como uma de suas finalidades permitir ao homem atual entender sua própria história, como a sociedade humana evoluiu e como essa tecnologia tão desenvolvida que existe atualmente começou.

Nesse cenário, a Arqueoquímica surge, como um entrelaçamento da Química com a Arqueologia, na necessidade de estudar os vestígios deixados, a sua grande maioria já em estado de deterioração pela ação da natureza, eventualmente do próprio homem ou de ambos.

A química de solos e sedimentos arqueológicos tem o potencial de fornecer evidências muito fortes de atividade humana passada em sítios antigos. Atualmente já é bem conhecido que assinaturas químicas de uso de terras antigas podem ser preservadas em solos e sedimentos no decorrer de escalas longas de tempo em uma variedade de ambientes incluindo lagos, cavernas, planícies alagadas, terras encharcadas e solos, de modo que a análise de paleosolos e perfis de solo intacto próximo tem permitido aos pesquisadores distinguirem claramente o nível de enriquecimento antropogênico (Cook *et al.*, 2006, Beach *et al.*, 2006, Cavalcante *et al.*, 2005, Moraes *et al.*, 2004 e Schlezinger e Howes, 2000).

O objetivo do presente estudo é apresentar os resultados das análises químicas de 35 amostras de sedimentos arqueológicos do Parque Nacional Serra da Capivara, as quais pertencem aos seguintes sítios arqueológicos (Tabela 1):

**Tabela 1:** Amostras estudadas e sua origem.

Amostra	Origem
76464	Sítio Toca do Pau Dóia
76465	
76906	
76907	
76908	
76909	
76942	
76473	
76474	
76489	
76490	
76491	
76492	
76493	
77313	Sítio Lagoa da Jurubeba
77314	
77315	
77316	
77321	Sítio Toca do Barrigudo
77322	
77323	
77324	
77432	Sítio Toca da Pedra Solta
77447	
76379	
76380	
77634	Próximo ao Serrote do Castigo
77630	
77662	Entre a Toca da Pedra Solta e a Toca do Pau Dóia (no riacho)
77660	
77654	
76820	Entre a Toca da Pedra Solta e a Toca do Cabra Bom (no riacho)
76818	
76812	
76834	

## Os sítios estudados

Neste estudo foram analisados sedimentos dos sítios Toca da Pedra Solta da Serra Branca (UTML 753467; UTMN 9051715, localizado no vale da Serra Branca), Lagoa da Jurubeba (UTML 763999; UTMN 9018764), Toca do Barrigudo (UTML 784137; UTMN 9025716, localizado no Serrote da Bastiana) e Toca do Pau D'Oia, (UTML 753916; UTMN 9051389) além de algumas amostras de sedimentos provenientes de sondagens realizadas extra-sítios visando busca de vestígios no entorno. Deles, apenas a escavação da Toca do Pau D'Oia foi publicada. Trata-se de um abrigo situado nas coordenadas UTML 753916 e UTMN 9051389, escavado em dois setores, onde as pinturas encontravam-se quase soterradas. As escavações evidenciaram novas pinturas na parede e uma primeira camada de ocupação foi encontrada a 110 cm de profundidade, trazendo à luz 2 peças líticas e 4 amostras de carvão. Uma segunda camada ocorreu a 120 cm de profundidade, tendo sido encontradas duas peças líticas e 3 amostras de carvão. Em razão da instabilidade dos cortes, a escavação foi parada a 6 m de profundidade (Guidon *et al.*, 2002).

Na profundidade de 160 cm da superfície foi obtida uma amostra de carvão que foi datada pelo 14C: 7730 60 anos BP (BETA 168603). A presença de grandes blocos levou a abertura de uma trincheira na extremidade oeste do setor 01, perpendicular ao mesmo. Abaixo da concentração de blocos a escavação continuou ainda por 430 cm, quando a base da rocha, fora da área abrigada, foi alcançada (Guidon *et al.*, 2002).

No setor 02 a escavação mostrou o mesmo tipo de estratigrafia e evidenciou 193 peças líticas e 57 amostras de carvão. Na parte enterrada da parede foram encontradas algumas figuras rupestres em péssimo estado de conservação. Neste setor a base da rocha não foi alcançada, pois a escavação foi interrompida a 310 cm de profundidade. A 280 cm de profundidade em relação a superfície, uma amostra de carvão encontrada junto a duas lesmas, decapagem 12, foi datada pela Beta Analytic (171278) em 7430 50 BP (Guidon *et al.*, 2002).

## Metodologia

### Materiais e Reagentes

As amostras de sedimentos foram coletadas por Celito Kesting em 2002. Toda a vidraria utilizada foi lavada com detergente e água de torneira, enxaguada com água destilada e posteriormente submersa em solução de ácido nítrico a 12% (v/v) e mantida por, no mínimo, 24 h nessas condições. Em seguida, o material foi enxaguado com água destilada.

Todas as soluções foram preparadas com reagentes de grau analítico (utilizados como fornecidos pelo fabricante) e água destilada.

Para auxiliar na abertura das amostras, utilizou-se um agitador mecânico da marca CERTOMAT® 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 ( $\text{CaCl}_2$ ) 0,01 mol L<sup>-1</sup> (pH mantido entre 5 e 6,5), cloreto de potássio (KCl) a 1,00 mol L<sup>-1</sup> (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<sup>-1</sup> (solução padronizada com biftalato ácido de potássio, previamente seco em estufa e esfriado em dessecador, tendo fenolftaleína alcoólica como indicador).

### **Análise qualitativa de ferro e carbonato:**

As análises para detecção de carbonato e ferro foram feitas de acordo com o que prescreve Bacchan *et al.* (1990).

### **Determinação do pH dos sedimentos:**

Pesou-se 10,00 g de cada amostra, às quais foram acrescentados 25,00 mL de CaCl<sub>2</sub> 0,01 mol L<sup>-1</sup>, agitando-se por 40 minutos a 130 rpm e deixando-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 (Raj *et al.*, 1987).

### **Determinação quantitativa de alumínio:**

Tomou-se 10,00 g de cada amostra e acrescentou-se 100,00 mL de solução de KCl 1,00 mol L<sup>-1</sup> agitando-se por 40 minutos a 140 rpm e deixando-se em repouso por 24 h. Passado esse tempo, pipetou-se uma alíquota de 25 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<sup>-1</sup> (Raj *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 que não produz efeito sobre o molibdato de amônio, que não reagiu dentro da solução. A quantidade de fósforo é determinada, medindo-se a intensidade de cor azul, que é produzida pela formação de fosfomolibdato (Silva, 1990).

Após a obtenção de uma curva analítica, as soluções das amostras foram lidas em 716 nm contra uma solução em branco semelhantemente preparada, exceto quanto à presença do extrato.

## **Resultados e discussão**

Os resultados das análises qualitativas revelaram que os sítios Toca do Pau D'Oia, Lagoa da Jurubeba e Toca do Barrigudo são bastante ricos em ferro, ao passo que as amostras do Sítio Toca da Pedra Solta apresentaram fraca reação para este metal, que foi detectado através das reações com tiocianato de amônio, NH<sub>4</sub>SCN, e com hexacianoferrato de potássio, K<sub>4</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]. As amostras 77634, 77630, 76820, 76818, 76812 e 76834 também mostraram uma fraca reação para ferro. Todas as amostras, sem exceção, não revelaram presença de carbonato nas análises qualitativas.

**Tabela 2:** Resultados das determinações de pH, acidez potencial e fósforo.

Amostra	Sondagem	Nível	pH	Al ± s ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	P ± s ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )
<b>Sítio Toca do Pau Dóia</b>					
76464		Decp 1	3,45	43,47 ± 2,60	92,86 ± 0,00
76465		Decp 1	3,29	20,98 ± 2,60	59,88 ± 0,21
76906		Decp 2	3,52	43,47 ± 2,60	84,00 ± 0,00
76907		Decp 2	3,08	22,48 ± 0,00	90,95 ± 0,21
76908		Decp 2	3,31	20,98 ± 2,60	58,69 ± 0,21
76909		Decp 2	3,11	20,98 ± 2,60	66,43 ± 0,00
76942		Decp 2	3,00	50,96 ± 2,60	89,29 ± 0,00
76473		Decp 3	3,57	50,96 ± 2,60	115,43 ± 0,00
76474		Decp 3	3,15	17,99 ± 0,00	64,29 ± 0,00
76489		Decp 4	2,77	52,46 ± 2,60	104,29 ± 0,00
76490		Decp 4	3,06	35,97 ± 0,00	107,26 ± 0,21
76491		Decp 4	2,95	44,97 ± 0,00	94,71 ± 0,00
76492		Decp 4	3,52	32,98 ± 5,19	74,29 ± 0,00
76493		Decp 4	3,16	31,48 ± 0,00	70,00 ± 0,00
<b>Sítio Lagoa da Jurubeba</b>					
77313			2,68	241,33 ± 2,60	286,14 ± 15,08
77314			2,70	203,86 ± 2,60	143,81 ± 00,21
77315			2,96	194,87 ± 2,60	215,02 ± 19,13
77316			3,01	155,89 ± 2,60	127,51 ± 09,16
<b>Sítio Toca do Barrigudo</b>					
77321			6,72	ND	1.375,51 ± 215,80
77322			6,80	ND	2.294,71 ± 071,00
77323			6,72	ND	1.382,19 ± 144,34
77324			6,67	ND	1.386,93 ± 233,37
<b>Sítio Toca da Pedra Solta</b>					
77432		Decp 2	2,94	064,46 ± 2,60	86,86 ± 0,00
77447		Decp 2	3,27	101,93 ± 5,19	660,71 ± 0,00
76379		Decp 7	3,34	008,99 ± 0,00	4,41 ± 0,20
76380		Decp 7	2,71	149,89 ± 2,60	4,00 ± 0,00
<b>Extra-sítios</b>					
77634	II	3,00 m	2,73	40,77 ± 0,00	9,86 ± 0,00
77630	II	4,00 m	3,33	11,99 ± 2,60	8,43 ± 0,00
77662	III	Superfície	2,53	53,96 ± 0,00	8,57 ± 0,00
77660	III	0,50 m	3,13	58,46 ± 0,00	1,31 ± 0,04
77654	III	2,00 m	3,02	44,97 ± 0,00	1,16 ± 0,04
76820	IV	1,50 m	3,08	37,57 ± 2,77	20,44 ± 2,18
76818	IV	2,00 m	3,00	32,98 ± 2,60	3,12 ± 0,04
76812	IV	3,50 m	2,86	47,97 ± 2,60	37,75 ± 3,09
76834	IV	7,00 m	3,53	04,50 ± 0,00	2,80 ± 0,10

s: estimativa do desvio-padrão; Decp: decapagem; ND: não detectado.

A Tabela 2 sumariza os resultados das determinações quantitativas e pode-se verificar que o Sítio Lagoa da Jurubeba possui uma elevada acidez potencial, oscilando de 153,29 a 243,93  $\mu\text{g g}^{-1}$ , enquanto que no Sítio Toca do Barrigudo esse tipo de acidez não foi detectado. No Sítio Toca do Pau D'Oia os valores variaram de 17,99 a 53,56  $\mu\text{g g}^{-1}$  e no Sítio Toca da Pedra Solta ficaram entre 8,99 e 152,49  $\mu\text{g g}^{-1}$ . Nas demais amostras verificou-se que a acidez potencial variou de 4,50 a 58,46  $\mu\text{g g}^{-1}$ . Os íons  $\text{Al}^{3+}$  e  $\text{H}^+$  são os responsáveis pela acidez potencial que se encontra ligada na fase sólida, de forma não dissociada.

Em relação à análise quantitativa de fósforo inorgânico, por espectrometria na região do UV-visível, o procedimento analítico forneceu um excelente gráfico de calibração linear, cuja curva de absorvância versus concentração é descrita pela equação  $y = 0,047 + 0,63201x$ , com  $r = 0,99984$ , o que indica uma boa obediência à lei de Beer.

O Sítio Toca do Barrigudo apresentou um teor de fósforo inorgânico entre 1.153,56 e 2.365,71  $\mu\text{g g}^{-1}$ . Em contrapartida, o Sítio Toca do Pau D'Oia revelou valores oscilando de 58,48 a 115,43  $\mu\text{g g}^{-1}$ , ao passo que os valores encontrados para o Sítio Lagoa da Jurubeba foram de 118,35 a 301,22  $\mu\text{g g}^{-1}$  e de 4,00 a 660,71  $\mu\text{g g}^{-1}$  para o Sítio Toca da Pedra Solta. Para as amostras extra-sítios, o teor de fósforo variou de 1,12 a 40,84  $\mu\text{g g}^{-1}$ .

O solo é tipicamente um ácido fraco, pois apenas uma pequena parte da sua acidez encontra-se dissociada na fase líquida, a qual é denominada de acidez ativa e representa a atividade dos íons  $\text{H}^+$ . Assim sendo, o pH foi medido com os cuidados pra reduzir os efeitos devidos ao potencial de junção líquida e efeito de suspensão e a relação de diluição solo: solução adotada foi de 1:2,5, que é recomendada pela Sociedade Internacional de Ciência do Solo e vem sendo utilizada também na maioria dos estados brasileiros.

O pH em solução de  $\text{CaCl}_2$  0,01 mol/L, por ser determinado em solução salina, apresenta valores menores do que o pH em água, um decréscimo médio de 0,6 unidade em relação ao pH em água e, por suas características, apresenta as seguintes vantagens (Raij *et al.*, 1987):

- a) o pH em  $\text{CaCl}_2$  é pouco afetado pela relação de diluição entre terra e solução;
- b) a concentração salina de 0,01 mol/L é suficiente para padronizar as variações de sais entre amostras, evitando-se assim, as variações estacionais de pH;
- c) a suspensão de solo em solução de  $\text{CaCl}_2$  é floculada, o que minimiza os erros provenientes do potencial de junção líquida, uma vez que, o eletrodo de referência permanece num sobrenadante isento de partículas de solo;
- d) a concentração salina utilizada é semelhante a concentração de sais observada em soluções de solos de boa fertilidade e o  $\text{Ca}^{2+}$  é o íon mais abundante em solos normais.

Os valores de pH encontrados variaram de 2,53 a 3,57, com exceção das amostras coletadas no Sítio Toca do Barrigudo que apresentaram valores entre 6,67 e 6,80.

Destes dados aquele que se destaca mais marcadamente é certamente o pH que foi encontrado, pois isso justifica a ausência de restos esqueléticos e fósseis nas escavações realizadas no Parque, exceto em ocorrências pontuais como nos casos da Toca do Gordo do Garrincho (Peyre *et al.*, 1998 e Guérin *et al.*, 1996), Toca do Paraguai, Toca do Arapua do Gongo, Toca do Gongo I ou do Jorge, Toca dos Coqueiros ou do Raimundo Velho, Toca do Serrote das Moendas, Toca do Caldeirão do Elias ou da Cerca do Elias, Toca da Janela da Barra do Antonião (Guérin *et al.*, 1996), Toca de Cima dos Pilão (Guérin *et al.*, 1996), Toca do

Serrote da Bastiana, Toca do Mel, São Brás, Canabrava, Toca da Baixa dos Caboclos, Toca do Barrigudo, Toca da Santa, Toca do Serrote do Tenente Luis e Sítio da Neli do Fósforo. Em solos normais, os valores de pH geralmente encontram-se no intervalo de 4,0 a 7,0, sendo que valores menores indicam a presença de ácidos livres, como o  $H_2SO_4$ , e valores acima indicam a presença de solos salinos ou calcários (Raij, *et al.*, 1987).

O fósforo seguramente funciona como um excelente indicador de ocupação humana pré-histórica e os valores determinados neste estudo, para o Sítio Toca do Barrigudo, confirmam este elemento como um excelente traçador químico (Schlezinger e Howes, 2000).

## Considerações finais

O ânion carbonato não foi identificado nas amostras analisadas e verificou-se que a maioria delas é rica em ferro.

O alumínio mostrou um elevado teor no Sítio Lagoa da Jurubeba e não foi detectado no Sítio Toca do Barrigudo, apresentando distribuição regular nas demais amostras.

Observou-se uma grande concentração de fósforo em todos os níveis do Sítio Toca do Barrigudo, confirmando a utilização deste elemento como indicador de ocupação humana pré-histórica.

A forte acidez determinada nos sedimentos confirmou a impossibilidade da conservação de vestígios orgânicos (ossos), por períodos prolongados de tempo, e observou-se que o pH próximo a 7,0, encontrado na Toca do Barrigudo, corrobora com os dados de fósforo, mostrando a característica química de um sedimento com atividade humana, como confirmado com os achados arqueológicos.

As concentrações dos elementos químicos aqui apresentadas para sedimentos do PARNA Serra da Capivara podem refletir a contribuição de origem natural, associada à geologia local, bem como a contribuição antrópica que havia na região por influência do homem pré-histórico e, dessa forma, certamente estes dados serão úteis na composição da síntese da pré-história da região.

## Notas

<sup>1</sup> Maria Conceição Soares Lage, Doutora em Arqueometria pela Université de Paris I – Sorbonne – Professora da Universidade Federal do Piauí- Departamento de Química

<sup>2</sup> Luis Carlos Duarte Cavalcante, Bacharel em Química pela Universidade Federal do Piauí, mestrando em Química- UFPI

<sup>3</sup> Jociel de Souza Santos, graduando em Química- UFPI

## Agradecimentos

Os autores são gratos a Celito Kestering, pela coleta das amostras e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico, pela concessão das bolsas, de Mestrado, a L. C. D. Cavalcante, de Iniciação Científica, a J. S. Santos e, de Produtividade em Pesquisa, a M. C. S. M. Lage.

## Referências bibliográficas

- BACCAN, N., ALEIXO, L. M., STEIN, E., GODINHO, O. E. S., 1990. *Introdução à semimicroanálise qualitativa*. 3 ed., Campinas: Editora da UNICAMP
- BEACH, T., DUNNING, N., LUZZADDER-BEACH, S., COOK, D. E., LOHSE, J., 2006. Impacts of the ancient Maya on soils and soil erosion in the central Maya Lowlands. *Catena* 65 pp. 166-178
- CAVALCANTE, L. C. D., GONÇALVES, N. T., LAGE, M. C. S. M., FELICE, G. D., 2005. Análise de sedimentos arqueológicos provenientes do Sítio Toca do Gordo do Garrincho, PARNA - Serra da Capivara. *Anais do XIII Congresso da Sociedade de Arqueologia Brasileira*. Campo Grande
- COOK, D. E., KOVACEVICH, B., BEACH, T., BISHOP, R., 2006. Deciphering the inorganic chemical record of ancient human activity using ICP-MS: a reconnaissance study of late Classic soil floors at Cancuén, Guatemala. *Journal of Archaeological Science*, 33, pp. 628-640.
- GUÉRIN, C., CURVELLO, M. A., FAURE, M., HUGUENEY, M., MOURER-CHAUVIRÉ, C., 1996. A fauna pleistocênica do Piauí (Nordeste do Brasil): relações paleoecológicas e biocronológicas. *in FUMDHAMENTOS* 1, pp. 55-103.
- GUIDON, N., 2002 Relatório CNPq – PRONEX / FUMDHAM.
- MORAES, B. C., LAGE, M. C. S. M., GONÇALVES, N. T., CAVALCANTE, L. C. D., HUGON, P., 2004. Avaliação química de camadas estratigráficas do Sítio Toca do Boqueirão da Pedra Furada (BPF), PARNA Serra da Capivara. *Livro de resumos do XXVI Congresso Latinoamericano de Química/27ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química*. Salvador
- PEYRE, E., GUÉRIN, C., GUIDON, N., COPPENS, Y., 1998. Des restes humains pléistocènes dans la grotte du Garrincho, Piauí, Brésil. *C. R. Acad. Sci. Paris, Sciences de la terre et des planètes* 327:335-360.
- RAIJ, B. V., QUAGGIO, J. A., CANTARELLA, H., FERREIRA, M. E., LOPES, A. S., BATAGLIA, O. C., 1987. *Análise química do solo para fins de fertilidade*. Campinas: Fundação Cargill
- SCHLEZINGER, D. R., HOWES, B. L., 2000. Organic phosphorus and elemental ratios as indicators of prehistoric human occupation. *Journal of Archaeological Science* 27 pp. 479-492.
- SILVA, D. J. *Análise de alimentos: métodos biológicos e químicos*. 1990. 2 ed., Viçosa: UFV, Impr. Univ.,