

PROSPECÇÃO DE INDICADORES ARQUEOMÉTRICOS DE ATIVIDADE HUMANA EM SEDIMENTOS DO SÍTIO BULANDEIRA DOS JACUS

Naira Emanuele Corrêa dos Santos Souza, Luis Carlos Duarte Cavalcante

Universidade Federal do Piauí, Laboratório de Arqueometria e Arte Rupestre, Campus Ministro Petrônio Portella, Ininga, CEP 64049-550 Teresina, Piauí, Brasil
nairaemanuele@ufpi.edu.br, cavalcanteufpi@ufpi.edu.br

Resumo

Este trabalho centra-se na análise arqueométrica de sedimentos que estavam em contato direto com um sepultamento humano resgatado do sítio arqueológico Bulandeira dos Jacus, em São João da Varjota, Piauí, assim como de sedimentos coletados do entorno da sepultura, visando prospectar indicadores químico-mineralógicos úteis na arqueologia. Amostras foram investigadas por pH, fluorescência de raios X, difratometria de raios X e espectroscopia Mössbauer. Os dados obtidos das medidas experimentais revelaram que o pH e os teores de fósforo dos sedimentos são indicadores arqueométricos eficazes de atividade humana no sítio arqueológico estudado, tendo demonstrado que a deposição dos remanescentes humanos no seio dos sedimentos promoveu alterações significativas nas características naturais desse ambiente particular. Encontrou-se que o pH dos sedimentos em contato com o indivíduo exumado é cerca de 30 vezes menos ácido do que os sedimentos do entorno do sepultamento, enquanto o teor de fósforo é aproximadamente 25% mais elevado do que a proporção correspondente desse elemento químico detectada nas amostras de branco analítico do entorno.

Palavras-chave: Sedimentos. Remanescentes humanos. Indicadores químico-mineralógicos. Arqueometria.

Área do Conhecimento: Ciências humanas – Arqueologia

Introdução

Este trabalho centra-se na investigação do sítio arqueológico Bulandeira dos Jacus, localizado na área rural de São João da Varjota, um pequeno município próximo a Oeiras, a antiga capital do Piauí, que foi um dos últimos redutos a ser colonizado pelos portugueses. Em julho de 2022, remanescentes ósseos humanos começaram a aflorar em uma área de extração de argila situada nas proximidades da comunidade Jacus, fato que resultou na paralização da exploração da jazida e consequente resgate emergencial dos vestígios ósseos expostos (Cunha, 2022). No processo de resgate, amostras de sedimentos foram coletadas, visando a realização de exames físicos e análises químico-mineralógicas futuras que pudessem auxiliar na compreensão dos remanescentes encontrados.

No que diz respeito ao caráter interdisciplinar da arqueologia, deve-se considerar os diversos potenciais de obtenção de dados, a exemplo dos que podem ser acessados por meio do estudo de solos-sedimentos, como as composições química e mineralógica, acidez, teor de matéria orgânica, entre outros, aspectos importantes que contribuem na montagem do quebra-cabeças capaz de permitir melhor conhecer a história dos povos antigos, a partir do conjunto de evidências ainda preservadas nesse tipo particular de ambiente (Kern, 2009).

Neste trabalho, o objetivo primordial foi realizar a análise arqueométrica de sedimentos que estavam em contato direto com o sepultamento humano resgatado do sítio Bulandeira dos Jacus, assim como de sedimentos coletados do entorno da sepultura, visando prospectar indicadores químico-mineralógicos que permitam melhor conhecer o contexto cultural da prática funerária, bem como os parâmetros químicos relacionados à preservação dos remanescentes humanos.

Atividades antrópicas em geral e contextos com sepultamentos humanos podem alterar os teores naturais dos componentes químicos dos sedimentos, assim como diversos parâmetros correlacionados. Tendo em vista que os ossos humanos são ricos em fósforo e cálcio, é presumível que as análises revelem concentrações elevadas desses elementos nos materiais investigados (Kern, 2009). Com essa perspectiva, o uso da arqueometria – conceitualmente a aplicação de técnicas científicas no estudo de materiais arqueológicos, sobretudo usando ferramentas oriundas da química, da física e da biologia (Cavalcante, 2015) – é uma estratégia experimental indispensável.

Metodologia

Conforme mencionado, as amostras de sedimentos analisadas neste trabalho foram coletadas durante o resgate de um sepultamento humano no sítio arqueológico Bulandeira dos Jacus (Figura 1), situado na zona rural de São João da Varjota, Piauí. Trata-se de sedimentos provenientes da região pélvica do indivíduo exumado e de duas áreas adjacentes ao sepultamento, uma à esquerda e outra à direita, sendo as últimas amostras utilizadas como branco analítico, a partir das quais se pretende conhecer a constituição químico-mineralógica natural dos sedimentos do local, servindo, assim, para efeitos de correlação com os sedimentos que estavam em contato imediato com os remanescentes humanos.

Figura 1 – Perfil de terreno de onde os remanescentes humanos foram expostos, com destaque em verde para o local de onde foi resgatado o sepultamento 1, mostrando ainda o ponto de um possível segundo sepultamento. Em amarelo são mostrados os pontos de coleta dos sedimentos usados como branco analítico.



Créditos da imagem: Claudia Cunha (2022) com inserções de Luis Carlos D. Cavalcante.

A preparação das amostras envolveu o peneiramento em malhas de 600 μm e 75 μm , visando garantir a uniformidade e representatividade do material analisado.

Para a análise arqueométrica de diferentes aspectos da composição químico-mineralógica e das propriedades dos sedimentos, foram utilizadas a fluorescência de raios X por dispersão de energia (EDXRF), difratometria de raios X (DRX) do pó, espectroscopia Mössbauer do ^{57}Fe , além da determinação do pH e de um ensaio manual para verificar se as amostras tinham caráter magnético. As medidas experimentais foram realizadas na fração granulométrica com tamanho de grãos < 75 μm , exceto o pH, determinado na fração < 600 μm .

Um ensaio inicial foi realizado usando um pequeno ímã permanente de mão, visando identificar a ocorrência ou não de caráter magnético das amostras.

A determinação da composição química elementar foi realizada utilizando-se um espectrômetro portátil de fluorescência de raios X (EDXRF) Thermo Fisher Scientific Nilton XL3t, equipado com tubo de raios X com um anodo de prata e um detector de deriva de silício (SDD). O equipamento opera com uma voltagem máxima de 50 kV, corrente de 200 μA e 2 W de potência, usando uma câmera CCD acoplada, que permite visualizar o ponto no qual é realizada a medida experimental.

As fases cristalinas foram analisadas por difratometria de raios X (DRX) pelo método do pó, usando um difratômetro Shimadzu XRD-6000, operando com tensão de 40,0 kV e corrente de 30,0 mA, equipado com tubo de raios X de cobre ($\text{CuK}\alpha$; $\lambda = 1,541838 \text{ \AA}$). As medidas experimentais foram realizadas no intervalo de 5 a 60° (2θ), com velocidade de varredura de 1° (2θ) min^{-1} . O silício foi usado como um padrão externo. As fases minerais foram identificadas qualitativamente por comparação com fichas cristalográficas JCPDS (JCPDS, 1980).

As espécies ferruginosas foram investigadas usando um espectrômetro Mössbauer do ^{57}Fe em geometria de retroespalhamento de raios γ (Lage et al., 2016), operando com aceleração constante de uma fonte de ^{57}Co em matriz de Rh e ~ 4 mCi de atividade. A medida experimental foi realizada para uma amostra em ~ 298 K. Os deslocamentos isoméricos foram corrigidos em relação a uma folha de αFe em temperatura ambiente, padrão também usado para a calibração da escala de velocidade Doppler. Os dados coletados foram ajustados numericamente por um algoritmo pelo método dos mínimos quadrados, usando o programa de computador WinNormos™ for Igor™ versão 6.1.

A determinação do pH foi realizada em 10,00 g de cada amostra em 25,00 mL de $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 0,0100 mol L⁻¹ submetidos a 40 minutos de agitação a 130 rpm, logo após repouso por 1 h. A análise foi efetuada em um medidor de pH MS TECNOPON mPA210, com resolução de 0,01, exatidão de $\pm 0,01$ e incerteza $\pm 0,01$ (Cavalcante, 2008). O medidor de pH foi calibrado com soluções tampão de pH 7,00 e pH 4,00.

Resultados

Os valores de pH obtidos para as amostras de sedimentos em solução de $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 0,0100 mol L são mostrados na Tabela 1.

Tabela 1 – Valores de pH obtidos para as amostras em $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 0,0100 mol L.

Amostra	pH
Sedimento oriundo do sepultamento (proveniente da pelve)	5,57
Sedimento branco analítico (à direita do sepultamento)	3,93
Sedimento branco analítico (à esquerda do sepultamento)	4,29

Os dados de composição química elementar obtidos para os sedimentos, conforme determinada por EDXRF, expressos em proporção em massa, na forma do óxido mais comum do elemento correspondente, encontram-se sumarizados na Tabela 2.

Tabela 2 – Composição química elementar, determinada por EDXRF, expressa em proporção em massa, na forma do óxido mais comum do elemento correspondente.

	Teor de óxidos/massa%		
	Sedimento do sepultamento (proveniente da pelve)	Sedimentos branco analítico (à direita do sepultamento)	Sedimento branco analítico (à esquerda do sepultamento)
SiO ₂	80,1(9)	82(5)	86,4(5)
P ₂ O ₅	6,8(1)	5,5(8)	5,4(8)
Al ₂ O ₃	5,00(7)	4,8(5)	2,91(9)
Fe ₂ O ₃	3,08(6)	3,2(2)	0,86(2)
TiO ₂	2,76(5)	2,74(9)	2,72(9)
SO ₃	0,84(9)	0,52(7)	0,55(6)
Cl	0,42(2)	0,37(2)	0,340(2)
ZrO ₂	0,34(1)	0,32(1)	0,386(5)
CaO	0,401(8)	0,25(2)	0,239(9)
K ₂ O	0,19(5)	0,25(3)	0,136(5)
Cr ₂ O ₃	0,039(1)	0,030(2)	0,025(3)
V ₂ O ₅	0,02(1)		
SrO	0,008(1)	0,008(1)	0,007(1)
NbO	0,006(1)	0,006(1)	0,007(1)
Rb ₂ O		0,001(1)	

Os números entre parênteses são incertezas sobre o último dígito significativo, como obtidos a partir dos teores médios calculados de três replicatas.

Difratogramas de raios X mostrados na Figura 2 revelam os perfis difratométricos obtidos para as amostras analisadas.

O espectro Mössbauer obtido em temperatura ambiente, ~ 298 K, para a amostra de sedimento proveniente da pelve do indivíduo exumado é apresentado na Figura 3 (parâmetros hiperfinos correspondentes na Tabela 3).

Figura 2 – Perfis difratométricos obtidos para as amostras de sedimentos. (a) proveniente da pelve do indivíduo exumado. (b) branco analítico à direita do sepultamento. (c) branco analítico à esquerda do sepultamento. Q = quartzo, H = hematita, K = caulinita, A = anatásio.

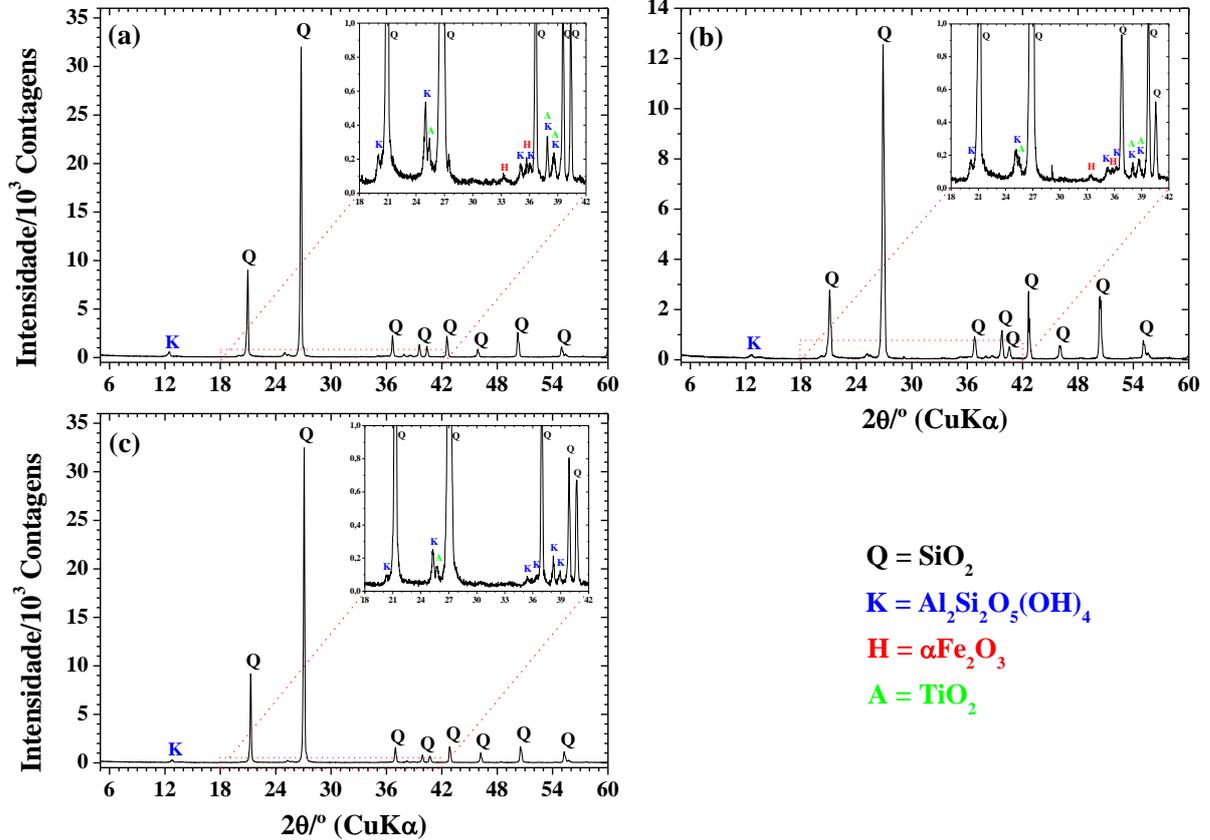


Figura 3 – Espectro Mössbauer do ^{57}Fe obtido em temperatura ambiente, $\sim 298\text{ K}$, para a amostra de sedimento proveniente da pelve do indivíduo exumado.

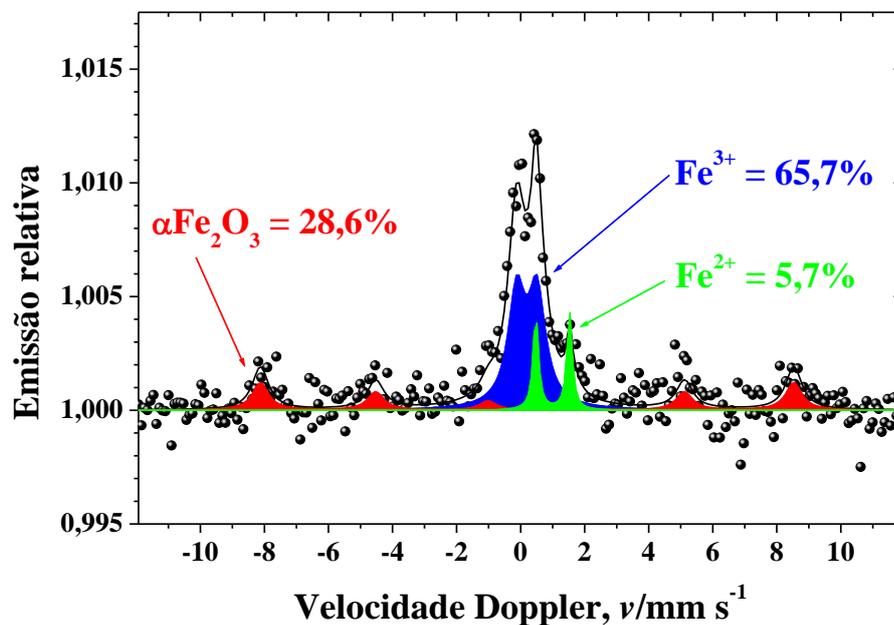


Tabela 3 – Parâmetros hiperfinos do ajuste numérico do espectro Mössbauer do ^{57}Fe obtido em temperatura ambiente, $\sim 298\text{ K}$, para a amostra de sedimento proveniente da pelve do indivíduo exumado.

Sítio do Fe	$\delta/\text{mm s}^{-1}$	$2\varepsilon, \Delta/\text{mm s}^{-1}$	$\Gamma/\text{mm s}^{-1}$	B_{hf}/T	$AR/\%$
Fe^{3+}	0,30(2)	0,64(4)	0,65(5)		65,7(1)
$\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$	0,35(4)	-0,09(4)	0,6(1)	51,65(9)	28,6(1)
Fe^{2+}	1,11(6)	1,1(1)	0,2(2)		5,7(1)

δ = deslocamento isomérico relativo ao αFe ; 2ε = deslocamento quadrupolar; Δ = desdobramento quadrupolar; Γ = largura de linha à meia altura; B_{hf} = campo magnético hiperfino; AR = área subspectral relativa. Os números entre parênteses são incertezas representadas sobre o último algarismo significativo do valor correspondente, estimadas para cada parâmetro, como resultado do ajuste de funções lorentzianas aos dados das linhas de ressonância, por algoritmo não-linear de minimização da soma dos quadrados dos desvios experimentais.

Discussão

A sondagem sobre o caráter magnético dos sedimentos não apresentou resultado positivo para nenhuma das amostras investigadas.

A determinação do pH das amostras (Tabela 1) revelou que os sedimentos do local do sepultamento humano exibem um caráter criticamente ácido, tendo sido encontrados valores entre 3,93 e 4,29 para as alíquotas coletadas no entorno da sepultura. Por outro lado, o pH da amostra de sedimento proveniente da pelve do indivíduo exumado mostrou-se consideravelmente menos ácido (5,57), demonstrando claramente que a deposição dos remanescentes humanos alterou a acidez do meio, deixando-o cerca de 30 vezes menos ácido. No que se refere a esse parâmetro, deve-se enfatizar, por exemplo, que um pH próximo ao fisiológico ($\sim 7,4$) é o mais favorável à preservação da matriz esquelética, o contrário ocorrendo quando a acidez do meio atinge valores abaixo do limite crítico (5,3~5,5), a partir do qual o processo erosivo dos ossos é intensificado quanto menor for o pH (Teixeira; Bueno; Cortés, 2010; Cruz et al., 2022).

Os resultados de EDXRF (Tabela 2) apontam uma relativa uniformidade na composição química das amostras, com exceção do teor minoritário de ferro no branco analítico coletado à esquerda do sepultamento, sugerindo, de modo geral, uma composição majoritária por minerais silicatados contendo fósforo, alumínio, ferro e titânio.

Destaca-se o teor de fósforo (aqui expresso na forma P_2O_5) no sedimento oriundo da pelve do indivíduo exumado, 6,8(1) massa%, aproximadamente 25% mais elevado do que a proporção correspondente desse elemento químico encontrada nas amostras de branco analítico do entorno do sepultamento. O resultado aqui obtido é compatível com o que a literatura dispõe sobre o uso desse elemento químico como um valioso indicador químico de ocupação humana na arqueologia (Holliday; Gartner, 2007; Kern, 2009).

A análise mineralógica desses materiais revelou perfis difratométricos dominados por quartzo (SiO_2 , ficha JCPDS # 46-1045) em mistura com baixas proporções de caulinita ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$, JCPDS # 29-1488), anatásio (TiO_2 , JCPDS # 21-1272) e hematita ($\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$, JCPDS # 33-664) como fases minerais cristalinas (Figura 2).

Os dados de composição química determinados por EDXRF mostraram-se compatíveis com as intensidades das reflexões cristalográficas das fases identificadas por DRX.

O sedimento oriundo da pelve do indivíduo exumado foi utilizado como amostra representativa para a investigação mais aprofundada das espécies ferruginosas constituintes desses materiais, conforme mostrado na Figura 3 (parâmetros hiperfinos correspondentes na Tabela 3). O espectro Mössbauer obtido em $\sim 298\text{ K}$ delineou um sexteto com campo magnético hiperfino (B_{hf}) de 51,65(9) tesla, atribuível à hematita (Cornell; Schwertmann, 2003; Cavalcante, 2012), correspondente a 28,6(1)% de todo o ferro presente na amostra. Além da hematita, há um duplete central típico de Fe^{3+} , correspondente a 65,7(1)% do teor de ferro, e um duplete residual atribuível a Fe^{2+} , correspondente a 5,7(1)% do ferro.

Considera-se razoável supor que o duplete típico de Fe^{3+} seja oriundo de ferro preso em estruturas de silicatos, embora a origem a partir de óxidos ou oxidróxidos de ferro, de pequeno tamanho de partículas, não seja descartada.

Conclusão

O desenvolvimento deste trabalho experimental de pesquisa revelou que o pH e os teores de fósforo dos sedimentos são indicadores arqueométricos eficazes de atividade humana no sítio arqueológico

Bulandeira dos Jacus, tendo demonstrado que a deposição dos remanescentes humanos no seio dos sedimentos promoveu alterações significativas nas características naturais desse ambiente particular.

Verificou-se que houve enriquecimento dos sedimentos em relação aos teores de fósforo e diminuição da severa acidez naturalmente dominante na área.

Os dados mineralógicos obtidos por difratometria de raios X e espectroscopia Mössbauer mostraram-se compatíveis com a composição química encontrada por EDXRF.

Referências

CAVALCANTE, L. C. D. Arqueometria em sítios de arte rupestre da região arqueológica de Piripiri, Piauí, Brasil. **Cadernos do CEOM**, v. 28, n. 43, p. 7-19, 2015.

CAVALCANTE, L. C. D. **Arqueoquímica aplicada ao estudo de pigmentos, depósitos de alteração e paleossedimentos do Piauí**. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal do Piauí, Teresina, 2008.

CAVALCANTE, L. C. D. **Caracterização arqueométrica de pinturas rupestres pré-históricas, pigmentos minerais naturais e eflorescências salinas de sítios arqueológicos**. Tese (Doutorado em Ciências - Química) – Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2012.

CORNELL, R. M.; SCHWERTMANN, U. **The iron oxides: structure, properties, reactions, occurrences and uses**. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2003.

CRUZ, M. A. E. et al. Aspectos químicos da biomineralização óssea. **Química Nova**, v. 45, n. 5, p. 578-593, 2022.

CUNHA, C. M. S. **Vindos do barro: bioarqueologia e antropologia do terreno no sítio arqueológico Bulandeira dos Jacus**. Projeto de pesquisa para solicitação de emissão de portaria junto ao IPHAN. Teresina: Laboratório de Osteoarqueologia/CCN/UFPI, 2022.

HOLLIDAY, V. T.; GARTNER, W. G. Methods of soil P analysis in archaeology. **Journal of Archaeological Science**, v. 34, n. 2, p. 301-333, 2007.

JCPDS – Joint Committee on Powder Diffraction Standards. **Mineral Powder Diffraction Files Data Book**. Pennsylvania: Swarthmore, 1980.

KERN, D. C. Análise e interpretação dos solos e, ou, sedimentos nas pesquisas arqueológicas. **Revista do Museu de Arqueologia e Etnologia**, v. 8, p. 21-35, 2009.

LAGE, M. C. S. M. et al. *In-situ* ⁵⁷Fe Mössbauer characterization of iron oxides in pigments of a rupestrian painting from the Serra da Capivara National Park, in Brazil, with the backscattering Mössbauer spectrometer MIMOS II. **Hyperfine Interactions**, v. 237, n. 1, p. 49.1-7, 2016.

TEIXEIRA, K. I. R.; BUENO, A. C.; CORTÉS, M. E. Processos físico-químicos no biofilme dentário relacionados à produção da cárie. **Química Nova na Escola**, v. 32, n. 3, p. 145-150, 2010.

Agradecimentos

Os autores são gratos ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), pelos benefícios concedidos a Naira Emanuele C. S. Souza (Processo 142391/2023-9) e L. C. D. Cavalcante (Processo 315709/2020-0). Agradecem ainda à Dra. Claudia Cunha (UFPI), pela cessão das amostras analisadas neste trabalho; ao Dr. Benedito Batista Farias Filho e ao mestrando Wilkins Oliveira de Barros (UFPI), pelo suporte técnico nas medidas de fluorescência de raios X (EDXRF); e ao Dr. Luciano Clécio Brandão Lima (UFPI), pelas medidas de difratometria de raios X (DRX).