

DANIEL VIEIRA DE SOUSA

**PEDOARQUEOLOGIA DE SÍTIOS PRÉ-HISTÓRICOS NA BACIA DO
RIO SÃO FRANCISCO: ABRIGO DE SANTANA DO RIACHO E BIBOCAS
II**

Tese apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Solos e Nutrição de Plantas, para obtenção do título de *Doctor Scientiae*.

VIÇOSA
MINAS GERAIS – BRASIL
2016

**Ficha catalográfica preparada pela Biblioteca Central da Universidade
Federal de Viçosa - Câmpus Viçosa**

T

S729p
2016
Sousa, Daniel Vieira de, 1984-
Pedoarqueologia de sítios pré-históricos na bacia do rio São
Francisco : Abrigo de Santana do Riacho e Bibocas II / Daniel
Vieira de Sousa. – Viçosa, MG, 2016.
x, 146f. : il. (algumas color.) ; 29 cm.

Inclui apêndices.

Orientador: João Carlos Ker.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Viçosa.

Inclui bibliografia.

1. Solos - Análise. 2. Solos - Micromorfologia.
3. Arqueologia. 4. Geologia arqueológica. 5. Raman,
Espectroscopia . I. Universidade Federal de Viçosa.
Departamento de Solos. Programa de Pós-graduação em Solos e
Nutrição de Plantas. II. Título.

CDD 22. ed. 631.4

DANIEL VIEIRA DE SOUSA

**PEDOARQUEOLOGIA DE SÍTIOS PRÉ-HISTÓRICOS NA BACIA DO
RIO SÃO FRANCISCO: ABRIGO DE SANTANA DO RIACHO E BIBOCAS
II**

Tese apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Solos e Nutrição de Plantas, para obtenção do título de *Doctor Scientiae*.

APROVADA: 21 de junho de 2016.

Carlos Ernesto G. R. Schaefer
(Coorientador)

Fábio Soares de Oliveira

Liovando Marciano Costa

Luciano Moura Guimarães

João Carlos Ker
(Orientador)

Dedico...
Ao nosso Pai
Aos meus pais
À minha Amada
A todos os meus irmãos

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço de forma muito especial ao nosso Pai, Deus, criador de todo o universo, por ter me concedido tudo e todos em meu caminho.

Agradeço a meus pais Maria Aparecida Cerqueira Vieira de Sousa e Wilson Mendonça de Sousa Filho por me possibilitarem a educação e por todo o amor. Ao meu irmão Wilson Medonça de Sousa Neto e a Gleyci sua esposa. A Janaina minha amada, pelo amor, pela força, boas energias, puxões de orelha e pela enorme paciência... você é um alma muito especial para mim... Obrigado Família! Vovó Zezé, por todo apoio; Vovó Leopoldina por todas as orações. Aos meus tios. A todos os meus irmãos.

A todos os amigos de jornada! Lucas, Aline, Bruno, Pablo, Evair (Alemão), Elton, Caique, Auxiliadora, Vinícius, Flávia, e a todos os meus amigos, pelo carinho, bons conselhos e por estarem sempre ao meu lado em todos os momentos!

Ao prof. João Carlos Ker por todo apoio confiança, ensinamentos, carinho, exemplo de profissionalismo e dedicação à atividade docente, pelo incentivo! Muito Obrigado, serei eternamente grato!

Aos meus coorientadores prof. Carlo Ernesto por todo apoio e confiança; prof. André Prous pelas aulas, ensinamentos, e por todo o apoio

Ao prof. Luciano Moura por todo apoio e confiança, pessoa essencial para a realização deste trabalho.

À profa. Maria Jacqueline, sem ela este trabalho não teria sido realizado.

Ao prof. Liovando Costa, por todo o carinho, atenção e confiança.

Ao prof. Fábio Soares pelo companheirismo desde a época da graduação, e por todo apoio e ensinamento.

A todos que participaram direta e indiretamente deste trabalho... Muito obrigado...

SUMÁRIO

RESUMO.....	vii
ABSTRACT.....	ix
INTRODUÇÃO GERAL.....	1
REFERÊNCIAS.....	5
CAPÍTULO I: REVISÃO DE LITERATURA CIÊNCIA DO SOLO E PESQUISA EM SOLOS ARQUEOLÓGICOS BRASILEIROS	7
FUNDAMENTOS DE ESPECTROSCOPIA RAMAN E POSSIBILIDADE DE APLICAÇÕES EM CIÊNCIA DO SOLO.....	11
REFERÊNCIAS.....	15
CAPÍTULO II: ARTIGO 1 FORMAÇÃO DE ARQUEOANTROSSOLO E EVOLUÇÃO DO SÍTIO ARQUEOLÓGICO DE SANTANA DO RIACHO: UM DOS SÍTIOS DE SEPULTAMENTOS MAIS ANTIGOS DA AMÉRICA	22
1 – INTRODUÇÃO	24
2 – CONTEXTOS GEOMORFOLÓGICO E GEOLÓGICO DO ABRIGO	25
3 – CONTEXTO ARQUEOLÓGICO DO ABRIGO	26
4 – MATERIAIS E MÉTODOS.....	28
4.1 – COLETA E PREPADO DE AMOSTRAS	28
4.2 – ANÁLISES QUÍMICAS, TEXTURAIIS, μ -FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X.	29
4.3 – DIFRAÇÃO DE RAIOS-X POR RADIAÇÃO SINCROTRON	30
4.4 – MICROMORFOLOGIA E MICROMORFOLOGIA ELETRÔNICA DE VARREDURA COM ESPECTROSCOPIA DE ENERGIA DISPERSIVA	31
5 – RESULTADOS	31
5.1 – PROPRIEDADES MORFOLÓGICAS E FÍSICAS	31
5.2 – PROPRIEDADES QUÍMICAS	32
5.3 – MINERALOGIA E MICROMORFOLOGIA	37
6 – DISCUSSÃO	44
7 – CONCLUSÃO	48
REFERÊNCIAS.....	50
MATERIAL SUPLEMENTAR.....	48
CAPÍTULO III: ARTIGO 2 PEDOARQUEOLOGIA EM ABRIGO QUARTIZÍTICO, SÍTIO BIBOCAS, OCUPAÇÃO HUMANA NO HOLOCENO TARDIO NA BACIA DO SÃO FRANCISCO.	57
1 – INTRODUÇÃO	59
2 – MATERIAL E MÉTODO	60
3 – RESULTADO	63
3.1 – ESTRATIGRAFIA E CULTURA MATERIAL	63
3.2 – CARACTERÍSTICAS FÍSICAS/MORFOLÓGICAS E PROPRIEDADES MAGNÉTICAS	64
3.3 – CARACTERÍSTICAS QUÍMICAS	65
3.4 – ANÁLISES ESTATÍSTICAS.....	68

3.5 – ANÁLISES MICROMORFOLÓGICAS	68
4 – DISCUSSÕES.....	71
5 – CONCLUSÃO	79
REFERENCIAS.....	81
MATERIAL SUPLEMENTAR.....	815
CAPÍTULO IV: ARTIGO 3 GÊNESE E ALTERAÇÃO DE MINERAIS MAGNÉTICOS EM SOLOS ARQUEOLÓGICOS: ABORDAGEM MICROMORFOLÓGICA E ESPECTROSCÓPICA.....	86
1 – INTRODUÇÃO	88
2 – MATERIAIS E MÉTODO.....	90
2.1 – LOCAL DE ESTUDO	90
2.3 – UTILIZAÇÃO DE MICROSCOPIA ÓPTICA PARA IDENTIFICAÇÃO E ESTUDO DE NÓDULOS DE FERRO	92
2.4 – ESPECTROSCOPIA RAMAN PARA ESTUDO DE MINERALOGIA.....	93
3 – RESULTADOS	94
3.1 – IDENTIFICAÇÃO E DESCRIÇÃO DE NÓDULOS DE Fe UTILIZANDO MICROSCOPIA ÓPTICA: ORIGEM <i>IN SITU</i> VS. <i>EX SITU</i>	94
3.2 – IDENTIFICAÇÃO DE MAGNETITA UTILIZANDO ESPECTROSCOPIA RAMAN: A POTÊNCIA DO LASER INDUZ A OXIDAÇÃO TÉRMICA DA MAGNETITA EM HEMATITA	97
3.3 – FASES DISCRETAS DE MINERAIS MAGNÉTICOS IDENTIFICADAS PELA ESPECTROSCOPIA μ -RAMAN EM SOLOS ARQUEOLÓGICOS	100
4 – DISCUSSÃO	102
4.1 – ORIGEM <i>IN SITU</i> VS. ORIGEM <i>EX SITU</i> DE NÓDULOS DE Fe E IDENTIFICAÇÃO DE MAGNETITAS UTILIZANDO ESPECTROSCOPIA RAMAN..	102
4.2 – FORMAÇÃO E ALTERAÇÃO DE MAGNETITAS ANTROPO-PEDOGÊNICAS EM FOGUEIRAS EM SÍTIOS ARQUEOLÓGICOS	103
5 – CONCLUSÃO	109
REFERÊNCIAS.....	111
MATERIAL SUPLEMENTAR.....	109
CAPÍTULO V: ARTIGO 4 NANOESTRUTURAS DE CARVÕES “MODERNOS” E “FÓSSEIS” ENCONTRADOS EM ANTROSSOLO BRASILEIRO: ALTERAÇÕES INTEMPÉRICAS	117
1 – INTRODUÇÃO	119
2 – CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS	122
2.1 - PRODUÇÃO DE CARVÃO EM FORNO MUFLA.....	122
2.2 – AMOSTRAS	122
2.4 – DIFRATOMETRIA DE RAIO – X.....	124
2.5 – ESPECTROSCOPIA RAMAN E PROCEDIMENTOS DE AJUSTE	124
2.5 – MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA	126
2.6 – ANÁLISE ESTATÍSTICA.....	126
3 – RESULTADOS E DISCUSSÕES	126
3.1 – ALTERAÇÕES NANOESTRUTURAIS EM BIOMASSA VEGETAL PIROLISADAS	

A BAIXAS TEMPERATURAS.....	126
3.2 – DIFERENÇAS ESTRUTURAIS ENTRE CARVÕES VEGETAIS PIROLISADOS A BAIXAS TEMPERATURAS E CARVÕES FÓSSEIS	128
3.4 – O INTEMPERISMO OCORRE PREFERENCIALMENTE NA PERIFERIA DO CARVÃO.....	131
3.5 – POSSIBILIDADE DE DATAÇÃO RELATIVA UTILIZANDO ESPECTROSCOPIA RAMAN.....	135
4 – CONCLUSÃO	136
REFERÊNCIAS.....	138
MATERIAL SUPLEMENTAR.....	136
CONCLUSÕES GERAIS	144

RESUMO

SOUSA, Daniel Vieira de, D.Sc., Universidade Federal de Viçosa, junho de 2016. **Pedoarqueologia de sítios pré-históricos na bacia do rio São Francisco: abrigo de Santana do Riacho e Bibocas II.** Orientador: João Carlos Ker. Coorientadores: Carlos Ernesto G. R. Schaefer e André Prous.

Pedoarqueologia é um ramo da geoarqueologia, e se dedica a estudar os sítios e materiais arqueológicos sob os aspectos teóricos/metodológicos da ciência do solo. Os primeiros vestígios de ocupação humana no território brasileiros nos remetem há 12.000 anos antes do presente (AP). Nesta época a Bacia do rio São Francisco desempenhou um importante papel na dinâmica migratória, tanto de grandes animais, como das populações humanas. A bacia do rio São Francisco, possui sítios arqueológicos no quadro dos mais antigos da América do Sul, dentre eles pode-se destacar o sítio de sepultamento denominado de “O grande abrigo de Santana do Riacho” situado na serra do Cipó nos flancos da cordilheira do Espinhaço; sítios em Lagoa Santa nas cercanias de Belo Horizonte; e sítios no Norte de Minas Gerais situados principalmente na província carbonática que abrange o Parque Nacional Cavernas do Peruaçu e Parque Estadual da Lapa Grande. Sendo o Homem, um grande modificador do ambiente segundo as atividades que realiza. As características dos solos estarão relacionadas aos hábitos culturais das populações, sendo assim, estudar a gênese de solos em sítios arqueológicos é contribuir para a compreensão de hábitos culturais das populações Humanas, bem como contribuir para o entendimento dos processos pedogenéticos viabilizados por populações humanas. Este trabalho se dedica a estudar a gênese de solos de dois sítios arqueológicos situados na Bacia do São Francisco, são eles: “O grande abrigo de Santana do Riacho” e “Bibocas II”. Além da gênese dos solos objetiva-se investigar a presença de minerais magnéticos e características estruturas do material que a comunidade científica tem denominado de “*biochar*”. Dentre os resultados encontrados destacam-se as seguintes características: No sítio de Santana do Riacho dentre as atividades antrópicas que exerceram influência sobre a pedogênese merecem destaque a prática de sepultar os mortos e a atividades relacionadas a fogueiras. Tanto os sepultamentos como as fogueiras foram responsáveis pelo enriquecimento de P, K, Ca, C, elevação do pH. Apesar da incipiente a pedogênese se faz presente, sendo responsável por transformar o sedimento em solo. Dentre os processos pedogenéticos específicos pode-se mencionar a formação de carbonatos secundários preservados em estruturas vegetais

carbonizadas; gênese de nódulos de Fe magnéticos e sua conversão de magnetita em maghemita. Há mobilidade de P, C e Ca o que ocasionou o enriquecimento destes elementos em camadas estratigráficas consideradas “estéreis”, no entanto, devido o elevado teor de P, não se considera que ele seja todo de origem eluvial. Para o sítio Bibocas II destacam-se os resultados os elevados teores de P, K, Ca, COS e susceptibilidade magnética. Micromorfológicamente a pedogênese é fortemente expressa pela presença de recobrimentos e quase recobrimentos de argila. Verificou-se a atuação do fogo como propulsor de origem de minerais magnéticos e a constatação de magnetitas em ambientes litogênicos livres, ou pobres em minerais do grupo do espinélio. No que diz respeito ao *biochar* os resultados permitem concluir que sua característica molecular, estrutural e relação sp^2/sp^3 da partícula de carvão (*biochar*) é determinada no momento da queima. A fração amorfa é a mais alterada refletindo na diminuição dos defeitos referentes aos modos vibracionais da banda D1 em relação a da banda D4.

ABSTRACT

SOUSA, Daniel Vieira, D.Sc., Universidade Federal de Viçosa, June, 2016. **Pedoarcheology in pre-historic sites in the São Francisco river basin: Santana do Riacho and Bibocas II rockshelter** Adviser: João Carlos Ker. Co-Adviser: Carlos Ernesto G. R. Schaefer and André Prous.

Pedoarcheology is a branch of Geoarchaeology, and is dedicated to study the sites and archaeological materials in the theoretical / methodological aspects of soil science. The first traces of human occupation in the Brazilian territory in the recall 12,000 years before present (BP). At this time of the São Francisco River Basin played an important role in migration dynamics, both large animals, such as human populations. The basin of the São Francisco River, has archaeological sites in the oldest of the framework of South America, among them we can highlight the so-called burial site of "o grande abrigo de Santana do Riacho" located in Cipo saw the ridge flanks Espinhaço; sites in Lagoa Santa on the outskirts of Belo Horizonte; and sites in the North of Minas Gerais located mainly in carbonate province covering the National Park caves Peruaçu and State of Lapa Grande Park. Being the man, a great environment modifier which holds, according to the activities carried out, soil characteristics are related to cultural habits of the population, therefore, study the genesis of soils in archaeological sites is to contribute to the understanding of cultural habits of human populations and contribute to the understanding of pedogenic processes enabled by human populations. This work is dedicated to study the genesis of two archaeological sites of land located in the São Francisco Basin, they are: "The Great Santana Shelter Creek" and "Bibocas II". In addition to the genesis of the objective to investigate the presence of magnetic mineral soils and structures material features that the scientific community has called "biochar". Among the results highlight the following: In Santana do Riacho site among the human activities that have exerted influence on pedogenesis worth mentioning the practice of burying the dead and activities related to fires. Both burials as the fires were responsible for the enrichment of P, K, Ca, C, raising the pH. Despite the incipient pedogenesis is present, being responsible for transforming the pellet in soil. Among the specific pedogenetic processes can be mentioned the formation of secondary carbonates preserved in carbonized plant structures; genesis of magnetic Fe nodules and its magnetite conversion into maghemite. There is mobility P, C and Ca which led to the enrichment of these elements in stratigraphic layers considered

"sterile" However, due to the high content of P, does not consider it to be all of eluvial origin. For the site Bibocas II shows the results of high levels of P, K, Ca, COS and magnetic susceptibility. Micromorphologically pedogenesis is strongly determined by the presence of clay coatings and almost coatings. It was the work of the fire as propellant source of magnetic minerals magnetite and of finding in free lithogenic environments or poor in minerals spinel group. With respect to the biochar results showed that its molecular characteristics, structural and relationship sp² / sp³ coal particle (biochar) is determined at the time of firing. The amorphous fraction is the most altered reflecting the reduction of defects relating to the vibrational modes of the D1 band relative to the D4 band.

INTRODUÇÃO GERAL

Geoarqueologia é a aplicação de teorias, métodos e técnicas comuns ao campo das geociências para o estudo e compreensão de questões do interesse da Arqueologia. A Pedoarqueologia (Kampf e Kern, 2005) seria um braço mais restrito da geoarqueologia, que se dedica a estudar os sítios e materiais arqueológicos sob os aspectos teóricos/metodológicos próprios da ciência do solo. No Brasil estudos com o viés geoarqueológico embora tenham se iniciado na década de 80, nos dias de hoje tem se restringido basicamente a métodos de datações a teorias estratigráficas e a estudos gênese de Terras Pretas de Índio da região amazônica.

Os primeiros vestígios comprovados, ou indiscutíveis, de ocupação humana no território brasileiro remetem há 12.000 anos antes do presente (AP) (Prous, 1992), a uma época na qual o clima era mais frio e seco do que o atual (Ab'Saber, 1987; Suguio, 2010), e a flora e fauna não eram exatamente as mesmas, pois embora os gêneros existentes já se encontrassem evolutivamente desenvolvidos, haviam animais da chamada megafauna (mastodontes, preguiças gigantes, tigres dente de sabre, cavalos) e que hoje se encontram extintos. Nesta época a Bacia do rio São Francisco desempenhou um importante papel na dinâmica migratória, tanto de grandes animais, como das populações humanas. (Ab'Saber, 1987)

A bacia do rio São Francisco possui os sítios arqueológicos no quadro dos mais antigos da América do Sul (Dillehay, 1999), dentre eles pode-se destacar o sítio de sepultamento denominado de “O grande abrigo de Santana do Riacho” situado na serra do Cipó nos flancos da cordilheira do Espinhaço; sítios em Lagoa Santa nas cercanias de Belo Horizonte; e sítios no Norte de Minas Gerais situados principalmente na província carbonática que abrange o Parque Nacional Cavernas do Peruaçu e Parque Estadual da Lapa Grande. Além destes sítios situados em Minas Gerais, pode-se destacar as pesquisas realizadas por Vilhena Vialou, (1994, 2003), Lahaye et. al. (2013), Boeda et. al. (2014), em sítios situados na transição entre pleistoceno-holoceno nos estados do Mato Grosso e Piauí.

Dentre as peculiaridades das sociedades humanas, destaca-se a capacidade de modificar o meio no qual vivem ou viveram. Estas modificações abrangem desde grandes construções (aquedutos, muralhas, etc...) a modificações mais singelas tais como pinturas rupestres e alterações ainda mais sutis como, por exemplo, nas

características químicas, físicas e mineralógicas dos solos encontrados nos sítios arqueológicos. Estas modificações químico/físicas podem ser atribuídas a atividades discretas tais como ascender uma fogueira alimentar, ou para preparação de pigmentos, ou simplesmente exercer ocupação de um determinado local. Estas ocupações de um determinado espaço irão conferir diferentes características químicas, físicas, micromorfológicas ao solo, e irão variar de acordo com o tipo de uso feito por diferentes grupos humanos.

Há diversos atributos químicos que são assinalados à influência antrópica na gênese de solos em sítios arqueológicos, e que podem ser utilizados como indicadores de ocupações humanas, tais como: P, Ca, K, Zn, Cr, V, Cu, carbono orgânico; pH, Fe, Hg, Pb, As, susceptibilidade magnética, (Eidt, 1977; Woods, 1999). Cada um destes elementos é referente a tipos de ocupações humanas (uso do solo) distintas.

Milek & Roberts (2013) ao estudarem sítios Vikings em Reykjavik identificaram que metais pesados tais como Hg, Pd, Cu, Fe poderiam ser utilizados como indicadores de ocupações humanas. Em sítios cerâmicos (Aston, Martin & Jackson, 1998) metais pesados como Cu, Fe, As, foram encontrados em maiores quantidades em horizontes nos quais haviam evidências de material cerâmico em maiores densidades.

O elemento químico historicamente mais reportado na literatura como indicador de ocupação humana é o P (Eidt, 1977). Os valores de P seriam provenientes da decomposição de material orgânico deixado por populações pré-históricas, na maior parte das vezes proveniente de resíduos alimentares. Como o acúmulo de material orgânico pode proporcionar o acúmulo de P, também é lícito esperar maior teor de carbono orgânico em horizontes nos quais há maiores indícios de ocupações humanas, especialmente nas camadas onde a atividade antrópica se relacionou à atividade alimentar ou acúmulo de resíduos. Não se espera encontrar teores elevados de P e carbono orgânico em nível estratigráfico que o uso estivesse relacionado à atividade lítica, ao lascamento.

O uso do fogo foi preponderante para o desenvolvimento da “hominização”, no desenvolvimento da cultura e das sociedades. Com a domesticação do fogo o Homem passou a consumir a proteína “pré-digerida” o que possibilitava um maior aproveitamento de suas características energéticas. Além disso, possibilitou superar a insegurança, limitações impostas pela escuridão e exercer atividades culturais no

período noturno (Alperson-Afil et. al., 2007; Gowlett, 2010; Beaumont, 2011; Berna et. al., 2012).

O uso do fogo deixa marcas indeléveis no solo mesmo em sítios Pleistocênicos mais antigos, nos quais a estrutura da fogueira não está mais preservada. O fogo além de conferir ao solo maiores teores de carbono, devido à pirólise da matéria orgânica, provoca modificações minerais que são associadas à alternâncias de condições oxidantes e redutoras. A condição redutora será provocada pelo consumo de O₂ que faz com que minerais oxídicos (hematita, goethita) sofram alterações e se recristalizem em novas fases minerais, tais como magnetita e que tende a se converter em maghemita. Estes dois minerais apresentam características magnéticas de ferrimagnetismo, conferindo ao solo susceptibilidade magnética mais elevada do que aquele que não foi submetido ao processo de queima. Quanto mais o solo for submetido ao processo de queima, ou mais intensa for a queima, maior será sua susceptibilidade magnética. (Tite & Mullins, 1971; Lonwgorth et. al., 1979; Fabris et. al., 1997; Dunlop & Ozdemir, 1997)

Os carvões e micro-carvões gerados na fogueira vão poder conferir ao solo não apenas maiores teores de carbono orgânico, mas também maior capacidade de adsorção de nutrientes e sua disponibilização para as plantas. Esta característica muito comum em terras pretas de índio da Amazônia tem chamado à atenção da comunidade científica internacional, que busca tecnologias para fixação de carbono e disponibilização de nutrientes em ambientes tropicais. Estes carvões são denominados de *biochar* e tem chamado à atenção não só de pedólogos e arqueólogos, mas de químicos, físicos e de toda a comunidade científica no geral, que busca conhecer suas características estruturais na tentativa de reproduzir tais carvões em laboratórios. A partir do momento que se dominar a reprodução desta tecnologia será possível fabricar *biochar* e promover a fixação de carbono em ambientes nos quais as características físicas seriam um fator proibitivo, como por exemplo, em solos arenosos que há pouca argila para promover a fixação da matéria orgânica do solo pela “criação” de complexos organominerais estáveis. (Glaser et. al., 2001; Chen-Ofri et. al., 2006; Liang, et. al., 2006)

A partir do exposto, o objetivo de estudar se houve processos pedogenéticos em sedimentos em sítios arqueológicos desenvolvidos em ambientes quartzíticos em Minas Gerais. Para tanto foram escolhidos os sítios Santana do Riacho e Bibocas II, de ocupações Humanas no Holoceno tardio/Pleistoceno. A hipótese que move a

execução deste trabalho é que os sedimentos encontrados em sítios arqueológicos na verdade devem ser considerados como solo, devido alterações o desenvolvimento de processos pedogenéticos. Ao objetivo de averiguar a hipótese central deste trabalho são dedicados os capítulos II e III que tratam de evidências pedogenéticas no sítio de Santana do Riacho e Bibocas II. Os demais capítulos são dedicados a aplicar técnicas instrumentais inovadoras para o estudo de características especiais de solos arqueológicos, tais como a susceptibilidade magnética e o *biochar*.

O capítulo IV contempla a gênese de minerais magnéticos em solo arqueológico desenvolvido em abrigo quartzítico (sítio Bibocas II). O quartizito do sítio Bibocas II é uma rocha praticamente ausente de minerais do grupo do espinélio, e se estes foram encontrados no solo, são apenas raras ocorrências e não justificariam a elevada susceptibilidade magnética dos solos estudados.

O capítulo V tem o objetivo geral de estudar as características (nano)estruturais de *biochar* encontrados no sítio arqueológicos Bibocas II, de modo a compreender quais as características que seriam responsáveis por adsorverem nutrientes e disponibilizarem para as plantas. Uma vez que há o desejo de se reproduzir esta tecnologia em laboratório se faz necessário o conhecimento de suas nuances

Esta tese foi estruturada em quatro artigos os quais apresentam hipóteses ou perguntas, e revisões de literatura. No capítulo I, destinado a revisão de literatura são apresentados temas gerais que não estão presentes nos capítulos (artigos) a saber: Ciência do solo e pesquisa arqueológica brasileira; Fundamentos de Espectroscopia Ramam e sua aplicação em ciência do solo.

REFERÊNCIAS

- AB'SABER, Aziz Nacib. Problema nas migrações pré-históricas na América Latina. Anais do primeiro simpósio de arqueologia do nordeste. **Clio**, Volume 4. 1987.
- ALPERSON-AFIL, N.; RICHTER, D.; GOREN-INBAR, N. Phantom hearths and the use of fire at Gesher Benot Ya'aqov, Israel. *PaleoAnthropology*, 2007.
- ASTON, M. A.; MARTIN, M. H.; JACKSON, A. W. The potential for heavy metal soil analysis on low status archaeological sites at Shapwick, Somerset, **Antiquity**, v. 72 838-847 pp, 1998.
- BEAUMONT, P. B. The Edge: more on fire-making by about 1.7 million years ago at Wonderwerk Cave in South Africa. **Curr. Anthropol.** 52, 585-595 pp, 2011.
- BERNA, F.; GOLDBERG, P.; HORWITZ, L. K.; BRINK, J.; HOLT, S.; BAMFORD, M.; CHAZAN, M. Microstratigraphic evidence of in situ fire in the Acheulean strata of Wonderwerk Cave, Northern Cape province, South Africa, **PNAS**, Published online, April, v 2, 2012.
- BOËDA, E.; CLEMENTE-CONTE, I.; FONTUGNE, M.; LAHAYE, C.; PINO, M.; FELICE, G. D.; GUIDON, N.; HOELTZ, S.; LOURDEAU, A.; PAGLI M.; PESSIS A.; VIANA, S.; COSTA, A.; DOUVILLE, E. A new late Pleistocene archaeological sequence in South America: the Vale da Pedra Furada (Piauí, Brazil). **Antiquity**, v. 88: 927-941 pp, 2014.
- COHEN-OFRI, I.; WEINER, L.; BOARETTO, E.; MINTZ, G.; WEINER, S.; Modern and fossil charcoal: aspects of structure and diagenesis. **Journal of Archaeological Science** 33, 428–439 pp, 2006.
- DILLEHAY, T. The Late Pleistocene Cultures of South America, **Evolutionary Anthropology**, 1999.
- DUNLOP, D. & OZDEMIR, O. Rock Magnetism: Fundamentals and Frontiers, Cambridge University Press, Cambridge, UK, 1997.
- EIDT, C. R. Detection and Examination of Anthrosols by Phosphate Analys. **Science** 30, v 197, n 4311, September, 1977.
- FABRIS, J. D.; de JESUS FILHO, M. F.; COEY, J. M. D.; MUSSEL, W.; GOULART, A. T. Iron-rich spinels from Brazilian soils. **Hyperfine Interactions**, 110:23-32 pp, 1997.
- GLASER, B.; HAUMAIER L.; GUGGENBERGER, G.; ZECH, W. The “terra preta” phenomenon: a model for sustainable agriculture in the humid tropics. **Naturwissenschaften** 88: 37–41 pp, 2001.
- GOWLETT, J. A. J. Firing up the social brain. In: DUNBAR, R.; GAMBLE, C.; GOWLETT, J. A. J. (Eds.). Social Brain and Distributed Mind. **The British Academy**, London, 2010.
- KÄMPF, N. & KERN, D. C. **O Solo como Registro da Ocupação Humana Pré-**

- Histórica na Amazônia.** Tópicos em Ciência do Solo. Viçosa, MG: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, v. 4. 207-320 pp, 2005.
- LONGWORTH, G.; BECKER, L. W.; THOMPSON, R.; OLDFIELD, F.; DEARRING, J. A.; RUMMERY, T. A. Mossbauer and magnetic studies on secondary iron oxides in soils. **Journal of Soil Science**, 30, 93-110 pp, 1979.
- SUGUIO, Kenitiro. **Geologia do quaternário e mudanças ambientais.** São Paulo: Oficina de textos, 2010.
- LAHAYE, C.; HERNANDEZ, M.; BOËDA, E.; FELICE, G. D.; GUIDON, N.; HOELTZ, S.; VIANA, S. A. L.; PAGLI M.; PESSIS, A-M.; RASSEG, M.; VIANAH, S. Human occupation in South America by 20,000 BC: the Toca da Tira Peia site, Piauí, Brazil. **Journal of Archaeological Science**, v.40: 2840–2847 pp, 2013
- LIANG, B.; LEHMANN, J.; SOLOMON, D.; KINYANGI, J.; GROSSMAN, J.; O’NEILL, B.; SKJEMSTAD, J. O.; THIES, J.; LUIZÃO, F. J.; PETERSEN, J.; NEVES E. G., Black Carbon Increases Cation Exchange Capacity in Soils, **Soil Science Society American Journal** 1719–1730 pp, 2006.
- MILEK, K. B. & ROBERTS, H. M. Integrated geoarcheological methods for the determination of site activity áreas: a study of a Viking age house in Reykjavik, Iceland. **Journal of Archeological Science**, Elsevier Amsterdam v. 40. 2013.
- PROUS, A. **Arqueologia Brasileira.** Brasília: Editora da UNB, 1992.
- TITE, M, S. & MULLINS, C, E. Enhancement of magnetic susceptibility os soils on archeological sites. **Archaeometry**, 13: 209-219 pp , 1971.
- VILHENA VIALOU, Águeda. Santa Elina rockshelter, Brazil : Evidence of the coexistence of Man and Glossotherium. *In: Texas A&M University. (Org.). A Peopling of the Americas Publication.* v.1: 21-28 pp, 2003.
- VILHENA VIALOU, Águeda. Abrigo rupestre de Santa Elina: ocupações pré-históricas associadas a megafauna. **Revista de História da Arte e Arqueologia.** v.1: 261-262 pp, 1994
- WOODS, W. L. & McCANN, J. M. **The antropogenic origin and pesistence of Amazoniam dark earths.** In. C. Caviedes (Ed). Yarbook. Conference of Latin Americanist Geographers. Vol. 25. p. 7-14. Austin University of Texas Press, 1999.

CAPÍTULO I
REVISÃO DE LITERATURA

CIÊNCIA DO SOLO E PESQUISA EM SOLOS ARQUEOLÓGICOS BRASILEIROS

Estudos pedológicos voltados às pesquisas pré-históricas tendem a ser muito profícuos, pois possibilitam identificar a presença da ocupação humana em camadas consideradas estéreis, sem vestígios arqueológicos, bem como a reconstituição do ambiente em que populações pré-históricas viveram.

A interação entre as ciências da Terra e Humanas amplia o foco sobre a discussão dos costumes culturais, alimentares, migratórios de povos pré-históricos (Negras et. al., 2002; Lima et. al., 2002; Helen, 2010; Corrêa et. al., 2011; Glaser & Birk, 2012; Vasconcelos et. al., 2013).

A relação entre as Ciências da Terra e o conhecimento arqueológico, tem sido denominada de Geoarqueologia. Segundo Benedetti et. al. (2011) a primeira vez que este termo foi utilizado, foi em 1976 na obra de Karl Butzer “Geoarcheology: Earth Science in the Past” e no Brasil na década de 1980 a revista *Clio* já publicava artigos contendo esta palavra como palavra chave.

Estudos geoarqueológicos com o foco nos solos buscam por alguns elementos que indiquem a ocupação humana, tais como Zn, Cu, Ca, C orgânico e, principalmente, P, Eidt (1977), Woods (1999). Trabalhos como os de Lima et. al. (2002), Cunha (2009), Corrêa et. al. (2011), Fraser et. al. (2011), Glaser & Birk (2012) e Vasconcelos et. al. (2013), apontam que o modo de vida dos povos pré-históricos propiciaram a concentração destes elementos em habitações, abrigos, locais de cultivo e rituais, como consequência do acúmulo localizado de urina, fezes, restos alimentares, plantações, carvão de antigas fogueiras, limpeza de áreas de cultivo com fogo, ossadas, além de poderem se originar de artefatos líticos ou cerâmicos.

A presença de minerais magnéticos também é apontada como bom indicador de ocupação humana, sua gênese teria relação com fogueiras usadas por populações pré-históricas, na qual a queima de material rico em óxidos de ferro (solo, pigmentos) em um ambiente redutor com uma fonte de carbono daria origem a minerais com propriedades magnéticas (Ellwood et. al., 1995; Macphail & Crowther, 2002; Marwick 2005).

O emprego de técnicas de micromorfologia para observação do solo estruturado oferece informações úteis a respeito dos vestígios da ocupação humana.

Tais técnicas permitem identificar fragmentos ósseos, cerâmicos, conchas, minerais, não visíveis ao olho nú.

O estudo micromorfológico possibilita inferir sobre a origem dos solos e auxilia no entendimento da contextualização da ocupação humana, com importantes contribuições para o entendimento da sua gênese e do contexto de ocupação do sítio (Goldberg, 1979; Carter & Davidson, 1998; Lima et. al., 2002; Goldberg & Macphail, 2003; Karkanas et. al., 2007, Walkington, 2010; Goldberg & Berna, 2010; Pustovoytov et. al., 2011).

Benedetti et. al. (2011) apontam que a Geoarqueologia ao utilizar métodos tais como, datações, sensoriamento remoto, modelagens espaciais, modelagens em sistemas bióticos, geomórficos, técnicas avançadas em micromorfologia, mineralogia, geoquímica, paleobotânica auxiliam na compreensão de importantes questões arqueológicas.

Kämpf & Kern (2005) denominam a interação entre arqueologia e pedologia de pedo-arqueologia e salientam que apesar de recente e incipiente no Brasil, já contribui para novas concepções sobre a dinâmica de vida dos povos pré-históricos.

O solo é capaz de preservar ao longo do tempo uma série de características resultantes da interação entre as populações humanas e o ambiente no qual estão vivendo. Por esta razão, compreende um importante registro da ocupação humana (Kämpf & Kern, 2005). Os solos desenvolvidos nesse contexto são conhecidos como Antrossolos, Antropossolos ou Arqueo-antropossolos e Arqueo-antrossolos, encontram-se distribuídos em todos os continentes e são comumente encontrados nas regiões onde seres humanos praticaram agricultura por um longo tempo.

O termo Arqueoantrossolos (LCA) foi proposto por Kämpf et. al. (2003), para designar a classe de antrossolos antigos. A LCA utiliza um único horizonte diagnóstico chamado de horizonte arqueo-antropopedogênico e prioriza a parte superior do perfil de solo, conta com três níveis categóricos e foi desenvolvida com base nos estudos das Terras Pretas Antropogênicas da região amazônica, Isto indica a necessidade de estudos de outros solos antropogênicos, desenvolvido em outras regiões e submetidos a diferentes processos genéticos, para o estabelecimento de características que os classifiquem adequadamente.

No Brasil foram detectados diferentes tipos de Arqueoantrossolos. Os mais expressivos em termos de área e diversidade de pesquisas são conhecidos como Terras Pretas Antropogênicas (TPA's) ou Terras Pretas de Índio (TPI's), que se

concentram na região norte do país, apresentando elevados teores de Ca, P, K, Mg, Zn e Mn, além de elevados valores de pH (Kern, 1988; Woods & McCann, 1999; Schaefer et. al., 2004; Corrêa, 2007). Nestes solos o que mais chama a atenção é o alto teor de COS, de nutrientes e a capacidade de troca de cátions (CTC), pois eles estão em situação de grande lavagem pela água da chuva, e naturalmente os solos tropicais apresentam baixa CTC. A grande estabilidade da MOS e elevada CTC em TPA's é atribuída ao "black carbon", que é a matéria orgânica composta por estruturas aromáticas condensadas pela combustão incompleta da matéria orgânica (Glaser & Birk, 2012).

Nas regiões costeiras do Brasil, são encontrados solos desenvolvidos sobre restos faunísticos, misturados a artefatos líticos conchíferos e ósseos empilhados em montes. Esses particulares testemunhos arqueológicos deixados pelos povos pré-colombianos são denominados de Sambaquis e datados de 8.000 até 2.000 anos BP (Prous, 1992). Estes solos apresentam os mais elevados teores de P disponível descritos no Brasil, e com altos teores de Zn, Mn e pH em valores neutros a básicos (Correa et. al., 2011).

Um terceiro grupo de Arqueoantrossolos são os encontrados em sítios arqueológicos sob abrigos rochosos, Vasconcelos et. al. (2013) estudaram solos sobre abrigos calcários, onde as condições de pH mais elevado, restrição hídrica e baixas taxas de bioturbação do ambiente, permitem boa preservação do material arqueológico. A maior carência de estudos em Arqueoantrossolos, são os situados em abrigos, até o momento, é conhecido apenas o trabalho de Vasconcelos et. al. (2013) que contemplou solos de abrigos calcários no Parque Nacional do Peruaçu e no Parque Estadual da Lapa Grande, na região cárstica do norte de Minas Gerais.

Os Arqueoantrossolos estudados por Vasconcelos et. al., (2013) apresentam elevados teores de Ca, Mg, P, Zn, Cu e elevados valores do pH atingindo valores básicos a alcalinos. Apesar destas características em comum com os demais Arqueoantrossolos, Vasconcelos et. al., (2013) ressaltam uma característica singular, a dificuldade de separar camadas antrópicas daquelas com pedogênese natural, ou seja, há relativa homogeneidade da atividade antrópica em todo o perfil, inclusive em camadas consideradas sem vestígios da ocupação humana pela arqueologia. Além disso, os solos arqueológicos em abrigos calcários apresentam características únicas dos demais, pois não possuem horizonte A superior e não tem o desenvolvimento de estrutura, sendo muitas vezes "pulvurento" o que é atribuído a grande presença de

cinzas e alto pH que pode diminuir a atividade biológica.

Solos de abrigo não se restringem somente aqueles de rochas calcárias. Há solos arqueológicos desenvolvidos em abrigos quartzíticos, e que até o momento não há nenhuma pesquisa a respeito de sua gênese e características pedológicas. O estudo do solo do Grande abrigo de Santana do Riacho visa preencher esta lacuna.

FUNDAMENTOS DE ESPECTROSCOPIA RAMAN E POSSIBILIDADE DE APLICAÇÕES EM CIÊNCIA DO SOLO

A espectroscopia Raman baseia-se na interação da luz com a matéria. Ela se utiliza da luz para obtenção de informações moleculares, estruturais, e transições vibracionais de uma determinada amostra. O efeito Raman foi descoberto em 1928 Chandrasekhara Venkata Raman que ao estudar o espalhamento de luz monocromática em líquidos purificados descobriu que uma que uma pequena parte da luz mudava de cor caracterizando um espalhamento inelástico desta energia. Este efeito também foi teorizado por um cientista russo chamado Smekal em 1928 (Laserna, *sd*) e também é referido na literatura como efeito Smekal-Raman (Manzoni, 2009).

Pode-se entender que o efeito Raman consiste no espalhamento inelástico da luz monocromática que se dá durante a interação entre a radiação eletromagnética com os modos vibracionais de um determinado material (Soares, 2011). Em um espectrômetro Raman a amostra é irradiada com uma fonte intensa de radiação monocromática, esta radiação espalhada é então analisada por um espectrômetro.

Quando um fóton interage com uma molécula (amostra) que se encontra em estado vibracional fundamental, a molécula absorve a energia do fóton e é excitada momentaneamente a um determinado estado energético mais alto que não é estável. Em geral, depois de um curto intervalo de tempo, a molécula retorna ao seu nível vibracional fundamental emitindo um fóton com a mesma frequência e mesma energia que o fóton incidente. No entanto, uma pequena parte destas moléculas retorna para níveis diferentes dos iniciais emitindo fótons de energia distinta da dos fótons absorvidos (Sala 1995). O caso geral corresponde ao chamado espalhamento elástico Rayleigh enquanto que o segundo caso caracteriza o espalhamento Raman.

Na ciência do solo a aplicação da espectroscopia Raman não é uma novidade. A maioria das pesquisas tem o foco no estudo de caulinitas, nos quais

pode-se citar os trabalhos de Johnston et al. (1985) que se dedicaram a estudar as alterações estruturais sofridas em caulinitas quando em contato com diferentes sistemas aquosos. Michaelian et. al. (1998) estudaram as alterações estruturais que ocorreram com minerais do grupo da caulinita quando em solução com aletos alcalinos. Michaelian et al. (1998) estudaram as alterações estruturais que ocorreram com minerais do grupo da caulinita quando em solução com aletos alcalinos tais como KCl, KBr, CsCl, e descobriram que seus picos característicos permanecem os mesmos, no entanto com um deslocamento para regiões de maiores energias. Este deslocamento depende do aleteo que se encontra intercalado com o mineral.

Além destes trabalhos pode-se citar Frost et. al. (1995) que utilizam espectroscopia Raman com transformada de Fourier (FT-Raman) para estudo da cristalinidade de caulinitas e diquitas. Além das contribuições de Murrad (1997); Bougeard et. al. (2000); Farmer (2000); Striova et. al. (2006). Sua aplicação para os mais diversos grupamentos minerais silicatados vem sendo explorada desde McMillan (1989). Atualmente a maior exploração da técnica vem sendo para estudos de mineralogia em sistemas planetários (Wang et. al., 1995; 2004; Edwards et al., 1999; Rull et al. 2004; Haskin et. al., 2005).

No que diz respeito a óxidos de Fe, a grande maioria dos trabalhos são de áreas de ciências dos materiais e não dedicadas ao estudo de óxidos em solos/sedimentos e ambientes naturais (Li et. al., 2001; Nasongkla et. al., 2003; Perez et. al., 2004; Slavov et. al., 2010; Chowdhury et. al., 2012). De acordo com Hanesch (2009) as pesquisas em óxidos de Fe em solos e ambientes naturais são escassas, pode-se mencionar os trabalhos de Trolard et al. (1997) que fazem a identificação de *green rust* em solos com processos redoximórficos utilizando espectroscopia Mossbauer associada com espectroscopia Raman. Hanesch et al. (2006) que se dedicaram a estudar a influência do carbono orgânico do solo em medidas termomagnéticas. Mazzetti & Thistlethwaite (2002) aplicam a espectroscopia Raman para estudar o processo de transição entre as fases minerais ferrihidrita e schwertmannita. Hanesch (2009) utiliza a técnica para estudo de minerais magnéticos em amostras de solos. Recentemente Luna et al. (2014) combinaram a espectroscopia Raman com a espectroscopia por fluorescência de raio-X voltada para classificação de solos.

Falando um pouco da possibilidade de aplicação da espectroscopia Raman em outras áreas da ciência do solo que não seja a mineralogia, tem-se uma

diversidade de trabalhos que vão desde o estudo de fósforo no solo, a identificação de grupamentos funcionais presentes na matéria orgânica do solo, dentre os quais, pode-se citar os trabalhos de Lanfranco et al. (2003) com o foco no estudo de fósforo associado a metais; Sanchez-Cortes et al. (2006) que utilizou uma técnica Raman mais sofisticada denominada de SERS para estudo da composição de substâncias húmicas; Zheng et al. (2012) que se dedicaram a análise de concentração de fósforo enquanto Lee & Bogrekci (2012) utilizaram espectrômetro Raman portátil para detecção de nutrientes em solos.

Na área de fertilidade do solo tem-se a possibilidade de uso da espectroscopia Raman para o estudo da nanoestrutura e o desenvolvimento de fertilizantes tais como as pesquisas em hidrotalcitas (Frost et al., 2005; Palmer et al., 2008; Burreco et al., 2013) e biochar encontrados em solos arqueológicos (Jório et al., 2003; Ribeiro-Soares, et al., 2013).

Além destas aplicações, há a possibilidade de se utilizar a espectroscopia Raman para mapeamento mineralógico em lâminas de micromorfologia, com o objetivo de se identificar os minerais presentes nas frações areia, silte e argila, bem como, fazer um mapeamento micro-Raman com resolução espacial de até 1 µm de feições pedológicas. Este mapeamento permite identificar as diferentes fases minerais, seu grau de alteração, estudo de cristalinidade, ordem/desordem estrutural ocasionado pelos processos pedológicos e intempéricos. Até a presente data não se conhecem trabalhos de micromorfologia de solos publicados com este intuito, mas há diversos trabalhos na área de ciências dos materiais, nanotecnologia e ciências biológicas que utilizam a espectroscopia Raman para mapeamento e imageamento demonstrando a possibilidade desta aplicação (Jahncke et al., 1995; Weiss et al., 2002; Jolivet et al., 2008; Paula et al., 2010; Nehrke & Nouet, 2011; Hambrock et al., 2014).

Além destes trabalhos em ciência do solo, há diversas pesquisas que se dedicam a estudar a alteração mineral e os compostos orgânicos presentes em solos e sedimentos de áreas desérticas com o intuito de identificar quais metabólitos secundários poderiam ser utilizados para detecção da presença de vida em explorações planetárias (Wang et. al., 1995; 2004; Edwards et al., 1999; Rull et al. 2004; Haskin et. al., 2005).

Dentre as dificuldades da aplicação da técnica em ciência do solo pode-se destacar a fluorescência como o maior desafio, mas além dela, existe a possibilidade

de o calor provocado pelo laser acarretar modificações na amostra. Para contornar estes problemas a experiência do usuário bem como o conhecimento teórico sobre o princípio do método é fundamental, pois é o que permitirá o ajuste ideal das condições experimentais. Para se contornar estes problemas há algumas técnicas Raman que também podem ser utilizadas tais como o FT-Raman que elimina toda a fluorescência produzida pela amostra, o SERS que permite que com baixa energia do laser se obtenha espectros com sinais intensos, confocal Raman que permite a obtenção de espectros mais superficiais na amostra, e o Raman polarizado que permite obter informações sobre a simetria do material. O Raman polarizado também é muito útil para estudo do grau de ordem/desordem estrutural (Guimarães 2011).

Em suma há diversas finalidades e possibilidades de aplicação da espectroscopia Raman em ciência do solo, e que atualmente é pouco utilizada. Seu limite da aplicação vai de acordo com a pergunta elaborada pelo pesquisador, o domínio teórico acerca dos princípios do método, mas sobre tudo da imaginação do pesquisador.

REFERÊNCIAS

- BENEDETTI, M. M. Soils, sediments, and geoarchaeology: Introduction **Catena** v.85, 83–86 pp, 2011.
- BOUGEARD, D.; SMIRNOV, K. S., & GEIDEL, E. Vibrational Spectra and Structure of Kaolinite: A Computer Simulation Study, **Journal of Physical Chemistry B** 9210–9217 pp, 2000.
- BURRUECO, M. I. M.; MANUEL, JIMÉNEZ-SANCHIDRIÁN C.; RUIZ J. R. Raman microspectroscopy of hydrotalcite-like compounds modified with sulphate and sulphonate organic anions. **Journal of Molecular Structure** 1034 38–42 pp, 2013.
- CARTER, S. P. & DAVIDSON, D. A. An Evaluation of the Contribution of Soil Micromorphology to the Study of Ancient Arable Agriculture **Geoarchaeology: An International Journal**, v. 13, n. 6, 535–547 pp, 1998.
- CHOWDHURY, S. R.; YANFUL, E. K.; PRATT, A. R. Chemical states in XPS and Raman analysis during removal of Cr(VI) from contaminated water by mixed maghemite-magnetite nanoparticles. **Journal of hazardous materials**, 246:256 pp, 2012.
- CORRÊA, G. R. *Caracterização Pedológica de arqueo-antropossolos no Brasil: sambaquis da região dos Lagos (RJ) e terras pretas do índio na região do baixo rio Negro/Solimões (AM)*. Dissertação de Mestrado. Viçosa – MG, 2007.
- CORRÊA, G. R.; SCHAEFER, C. E. G. R.; MELO, V. F.; SOUZA, K. W.; KER, J. C.; RODRIGUES, I. M. M.; SENRA, E. O. Physical and chemical attributes of archaeological soils developed from shell middens in the região dos lagos, Rio de Janeiro, Brazil **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, 35:1100-1111 pp, 2011.
- CUNHA, T. J. F.; MADARI, B. E.; CANELLAS, L. P.; RIBEIRO, L. P.; BENITES, V. M.; SANTOS G. A. Soil organic matter and fertility of anthropogenic dark earths (terra preta de índio) in the brazilian Amazon basin **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, 33:85-93 pp, 2009.
- EDWARDS, H. G. M.; FARWELL, D. W.; GRADY, M. M.; WYNN-WILLIAMS, D. D.; WRIGHT, I. P. Comparative Raman microscopy of a Martian meteorite and Antarctic lithic analogues. **Planetary and Space Science** 36, 242-251 pp, 1999.
- EIDT, C. R. Detection and Examination of Anthrosols by Phosphate Analys. **Science** 30, Volume 197, Number 4311, September, 1977.
- ELLWOOD, B. B. Magnetic and Geochemical Variations as Indicators of Palaeoclimate and Archaeological Site Evolution: Examples from 41TR68, Fort Worth, Texas **Journal of Archaeological Science** 22, 409–415 pp, 1995.
- FARMER, V. C. Transverse and longitudinal crystal modes associated with OH

- stretching vibrations in single crystals of kaolinite and Dickite, **Spectrochimica Acta Part A** 56 (2000) 927–930
- FRASER, J.; TEIXEIRA, W.; FALCÃO, N.; WOODS, W.; LEHMANN, J.; JUNQUEIRA, A. B. Anthropogenic soils in the Central Amazon: from categories to a continuum **Royal Geographical Society**, 2011.
- FROST, R. L. Fourier Transform raman spectroscopy of kaolinite , dickite and halloysite. **Clay and Clay Minerals** 43(2), 191–195 pp, 1995.
- FROST, R. L.; KRISTY L. ERICKSON. Raman spectroscopic study of the hydrotalcite desautelsite $Mg_6Mn_2CO_3(OH)_{16} \cdot 4H_2O$ **Spectrochimica Acta Part A** 61, 2697–2701 pp, 2005.
- GUIMARÃES Luciano de Moura, *Perfis de espalhamento Raman ressonante em estruturas unidimensionais de carbono: cadeias lineares e nanotubos quiralmente enriquecidos*. Tese de Doutorado defendida no Departamento de Física, Universidade Federal de Minas Gerais, 2011.
- GLASER, B.; BIRK, J. J. State of the scientific knowledge on properties and genesis of Anthropogenic Dark Earths in Central Amazonia (terra preta de Índio) **Geochimica et Cosmochimica Acta** 82, 2012.
- GOLDBERG, P.; A Micromorphology of Pech-de-I'Azbe II Sediments, **Journal of Archaeological Science**, 6, 17-47 pp, 1979.
- GOLDBERG, P.; & MACPHAIL, R. Short Contribution: Strategies and Techniques in Collecting Micromorphology Samples **Geoarchaeology: An International Journal**, v 18, n 5, 571–578 pp, 2003.
- GOLDBERG, P.; & BERNA, F. Micromorphology and context **Quaternary International** v.214, 56–62 pp, 2010.
- HAMBROCK, C.; VINCZE-MINYA, K.; HIL S.; HASSEL, A. W. Raman imaging for surface characterisation of annealed electrical steel surfaces **Phys. Status Solidi A**, 211, n. 6, 1429–1438 pp, 2014
- HASKIN, L. A.; WANG A.; JOLLIFF, B. L.; McSWEEN, H. Y.; CLARK, B. C.; MARAIS, D. J.; Des, MCLENNAN, S. M.; TOSCA, N. J.; HUROWITZ, J. A.; FARMER, J. D.; YEN, A.; SQUYRES, A. S. W.; RAYMOND, E.; KLINGELHÖFER, G.; SCHRÖDER, C.; SOUZA, Jr. P. A.; MING, D.; GELLERT, W.; ZIPFEL, R. J.; BRÜCKNER, J.; BELL, J. F.; HERKENHOFF, K.; CHRISTENSEN, P. R.; RUFF, S.; BLANEY, D.; GOREVAN, S.; CABROL, N. A.; CRUMPLER, L.; GRANT, J.; SODERBLOM, L. Water alteration of rocks and soils on Mars at the Spirit rover site in Gusev crate **Nature** 436, 66-69 pp, 2005.
- HANESCH, M. Raman spectroscopy of iron oxides and (oxy)hydroxides at low laser power and possible applications in environmental magnetic studies. **Geophysical Journal International**, 177(3), 941:948 pp. 2009.

- HANESCH, M.; STANJEK, H.; PETERSEN, N. Thermomagnetic measurements of soil iron minerals: the role of organic carbon, **Geophysical Journal International** 165, 53–61 pp, 2006.
- HELEN, W. Soil science applications in archaeological contexts: A review of key challenges **Earth-Science Reviews** v.103, 122–134 pp, 2010.
- JAHNCKE, C. L., PAESLER, M. A.; HALLEN, H. D. Raman imaging with near-field scanning optical microscopy *Appl. Phys. Lett.* 67, 2483. 1995.
- JORIO, A.; PIMENTA, A.; SOUZA FILHO, A. G.; SAITO, R.; DRESSELHAUS, G.; DRESSELHAUS, M. S. Characterizing carbon nanotube samples with resonance Raman scattering, **New Journal Physical**. 5, 139.1, 2003.
- JOLIVET, A., & BARDEAU, J. Understanding otolith biomineralization processes : new insights into microscale spatial distribution of organic and mineral fractions from Raman microspectrometry, **Anal Bioanal Chem.** 551–560 pp, 2008.
- JOHNSTON, C. T.; SPOSITO, G.; & BIRGE, R. R. Raman spectroscopic study of kaolinite in aqueous suspension, **Clay and Clay Minerals**, 33(6), 483–489 pp, 1985.
- KARKANAS, P.; SHAHACK-GROSS, R.; AYALON A.; BAR-MATTHEWS, M.; BARKAI, R.; FRUMKIN A.; GOPHER A.; STINER M. C.; Evidence for habitual use of fire at the end of the Lower Paleolithic: Site-formation processes at Qesem Cave, Israel **Journal of Human Evolution**, v.53 197-212 pp, 2007.
- KÄMPF, N. & KERN, D. C. **O Solo como Registro da Ocupação Humana Pré-Histórica na Amazônia**. Tópicos em Ciência do Solo. Viçosa, MG: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, vol. 4. 207-320 pp, 2005.
- KÄMPF, N.; WOODS, W. I.; SOMEBROEK, W.; KERN, D. C.; CUNHA, T. J. F. **Classification Amazonian Dark Earths and othes ancient antropic soils**. In LEHMANN, J., KERN, D. C., GLASER, B. & WOODS, W. I. eds. Amazonian Dark Earhs. Origin, properties and management. Dordrecht, Kluwer Academic Publishers, 2003.
- KERN, D. C. **Carcterização pedológica de solos com Terra Preta Arqueológica na região de Oriximiná**, Pará. Unpublised Master thesis. Porto Alegre, UFRGS. 1988.
- LANFRANCO, A. M.; SCHOFIELD1, P. F.; MURPHY, P. J.; HODSON, M. E.; MOSSELMANS, J. F. W.; VALSAMI-JONES, E.; "Characterization and identification of mixed-metal phosphates in soils: the application of Raman spectroscopy," **Mineralogical Magazine**, 67(6), 1299-1316 pp, 2003.
- LASERNA, J. *An Introduction to Raman Spectroscopy: Introduction and Basic Principles*. Spectroscopy NOW Disponível em: <http://www.spectroscopynow.com/view/index.html?page=2&id=1882&type=EducationFea>. Acesso em: Maio de 2015

- LEE, W. S. & BOGREKCI, I. "Portable Raman sensor for soil nutrient detection," US patent application, Serial No: 60/694, 649. Proc. SPIE 8527, **Multispectral, Hyperspectral, and Ultraspectral Remote Sensing Technology, Techniques and Applications IV**, 852718 November 9, 2012.
- LI, S.; MEITZNER, G. D.; IGLESIA, E. Structure and site evolution of iron oxide catalyst precursors during the Fischer–Tropsch synthesis. *Journal Phys Chem B*, 50, 105:5743 pp. 2001.
- LIMA, H. N.; SCHAEFER, C E. R.; MELLO, J. W. V.; GILKES R. J.; KER J. C. Pedogenesis and pre-Colombian land use of “Terra Preta Anthrosols” (“Indian black earth”) of Western Amazonia *Geoderma* v.11 01 – 17 pp, 2002.
- LUNA, A. S.; LIMA, C. A.; ROCHA, I.; WERICKSON, F. C.; ARAÚJO, R. J.; KUZNETSOV, A.; MARTINS FERREIRA, E. H.; BOQUÉC, R.; FERRÉC, J. Classification of soil samples based on Raman spectroscopy and X-ray fluorescence spectrometry combined with chemometric methods and variable selection, *Analytical Methods*, 2014.
- LOUDON, R. Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences 275 pp, 1963.
- MACPHAIL, R., & CROWTHER, J. Soil micromorphology, chemistry and magnetic susceptibility studies at Huizui (Yiluo region, Henan Province, northern China), with special focus on a typical Yangshao floor sequence. *IndoPacific Prehistory Association Bulletin*, 27, 103–113 pp, 2007.
- MAZZETTI, L. & THISTLETHWAITE P. J. Raman spectra and thermal transformations of ferrihydrite and schwertmannite, *Journal Raman Spectroscopy*, 33, 104–111 pp. 2002
- MANZONI, Gelson de Oliveira. **Simetria de moléculas e cristais: fundamentos da espectroscopia vibracional**, Porto Alegre Bookman, 272 pp, 2009.
- MARWICK, B. Element concentrations and magnetic susceptibility of anthrosols: indicators of prehistoric human occupation in the inland Pilbara, Western Australia *Journal of Archaeological Science* 32 1357-1368 pp, 2005.
- McMILLIAN, P. F., Raman Spectroscopy in mineralogy and geochemistry. *American, Review Earth Planet Science* 17: 255-283 pp, 1989.
- MICHAELIAN, K. H.; & ZHANG, S. L. Low-frequency Raman spectra of kaolinite of alkali halide complexes. *Applied Clay Science*, 1998.
- MURRAD, E. Identification of minor amounts of anatase in kaolins by Raman spectroscopy, *American Mineralogist*, Volume82, pages 203-206, 1997
- NASONGKLA, N.; BEY, E.; REN, J, Ai, H.; KHEMTONG, C.; GUTHI, J. S. Multifunctional polymeric micelles as cancer-targeted, mri-ultrasensitive drug delivery systems. *Nano Letters*, 6: 2427–30 pp. 2006.
- NEGRAS, P.; WELLS, E. C.; TERRY, R. E.; PARNELL, J. J.; HARDIN, P. J.;

- JACKSON, M. W.; HOUSTON, S. D. Chemical Analyses of Ancient Anthrosols in Residential Areas **Journal of Archeological Science**, 449–462. 2002.
- NEHRKE, G.; NOUET, J.; SUD, P. Confocal Raman microscope mapping as a tool to describe different mineral and organic phases at high spatial resolution within marine biogenic carbonates : case study on *Nerita undata* (Gastropoda, Neritopsina), **Biogeoscience**, 3761–3769 pp, 2011.
- PALMER, J. S.; FROST R. L.; GODWIN A.; NGUYEN T. Synthesis and Raman spectroscopic characterisation of hydrotalcite with CO_3^{2-} and $(\text{MoO}_4)^{2-}$ anions in the interlayer **J. Raman Spectrosc.**39: 395–401, 2008.
- PAULA, S.M.; HUILA, M. F. G.; ARAKI, K.; TOMA, H. E. Confocal Raman and electronic microscopy studies on the topotactic conversion of calcium carbonate from *Pomacea lineata* shells into hydroxyapatite bioceramic materials in phosphate media. **Micron**, 41(8), 983–989 pp, 2010.
- PEREZ, J. M.; SIMEONE, F. J.; TSOURKAS, A.; JOSEPHSON, L.; WEISSLEDER, R. Peroxidase substrate nanosensors for MR imaging. **Nano Letters**, 4:119:122 pp. 2004.
- PUSTOVOYTOV, K.; DECKERS, K.; GOLDBERG, P. Genesis, age and archaeological significance of a pedosediment in the depression around Tell Mozan, Syria **Journal of Archaeological Science** v.38 913-924 pp, 2011.
- PROUS, A. **Arqueologia Brasileira**. Brasília: Editora da UNB, 1992.
- PROST, R.; DAMEME, A.; HUARD, E.; DRIARD, J.; LEYDECKER, J. P.; SAINT. C. R. D. Infrared study of structural OH in kaolinite, dickite, nacrite, and poorly crystalline kaolinite at 5 to 600 K, 37(5), 464–468 pp, 1989.
- RIBEIRO-SOARES, J.; CANÇADO, L. G.; FALCÃO, N. P. S.; MARTINS FERREIRA, E. H.; ACHETE, C. A.; JORIO, A. The use of Raman spectroscopy to characterize the carbon materials found in Amazonian anthrosols . **Journal Raman Spectroscopy**., 44, 283–289, 2013.
- RULL, F.; MARTINEZ-FRIAS, J.; SANSANO, A.; MEDINA, J.; EDWARDS, H. G. M. Comparative micro-Raman study of the Nakhla and Vaca Muerta meteorites, **Journal Raman Spectroscopy** 35, 497–503 pp, 2004.
- SANCHEZ-CORTES, S.; CORRADO, G.; TRUBETSKAYA, O. E.; TRUBETSKOJ, O. A.; HERMOSIN, B.; SAIZ-JIMENEZ, C.; Surface-Enhanced Raman Spectroscopy of Chernozem Humic Acid and Their Fractions Obtained by Coupled Size Exclusion Chromatography – Polyacrylamide Gel Electrophoresis (SEC- PAGE), **Appl Spectroscopy** 60(1), 48–53 pp, 2006.
- SALA, O. Fundamentos da espectroscopia Raman e no Infravermelho. p.280 Unesp, São Paulo, 1995.
- SCHAEFER, C. E. G. R.; LIMA, H. N.; GILKES, R.; MELLO, J. W. V.; Micromorphology and electron microprobe analysis of phosphorus and potassium

- forms of an Indian Black Earth (IBE) Anthrosol from Western Amazonia. **Australian Journal of Soil Research**, v.42, 401-409 pp, 2004.
- SLAVOV, L.; ABRASHEV, M. V.; MERODIISKA, T.; GELEV, C.; VANDENBERGHE, R. E.; MARKOVA-DENEVA, I.; NEDKOV, I. Raman spectroscopy investigation of magnetite nanoparticles in ferrofluids. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, 322(14), 1904:1911 pp, 2010.
- SOARES, Jenaina, Ribeiro. Estudo de solos antropogênicos da Amazônia utilizando a espectroscopia Raman. Tese de Mestrado defendida no Departamento de Física da UFMG, 2011.
- STRIOVA, J.; LOFRUMENTO, C.; ZOPPI, A.; CASTELLUCCI, E. M. Prehistoric Anasazi ceramics studied by micro-Raman spectroscopy, **Journal of Raman Spectroscopy**, 1139–1145. 2006.
- TROLARD, F.; GÉNIN, J. M. R.; ABDELMOULA, M.; BOURRIÉ, G.; HUMBERT, B.; HERBILLON, A. Identification of a green rust mineral in a reductomorphic soil by Mossbauer and Raman spectroscopies, **Geochim. Cosmochim. Acta**, 61, 1107–1111 pp, 1997.
- VASCONCELOS, B. N. F., *Gênese de Antropossolos em sítios arqueológicos de ambiente cárstico no norte de Minas Gerais*. Dissertação defendida de Mestrado. Universidade Federal de Viçosa, Departamento de Solos –MG, 2010.
- VASCONCELOS, B. N. F.; KER, J. K.; SCHAEFER, C. E. R. G.; PROUS, A.; ANDRADE, F. V. Antropossolos em sítios arqueológicos de ambiente cárstico no norte de Minas Gerais. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, 37: 986-996 pp, 2013.
- WANG, A.; KUEBLER, K.; JOLLIFF, B.; HASKIN, L. A. Mineralogy of a Martian meteorite as determined by Raman spectroscopy **JOURNAL OF RAMAN SPECTROSCOPY J. Raman Spectrosc.** 35: 504–514 pp, 2004
- WANG, A.; JOLLIFF, B. L.; HASKIN, L. A. Raman spectroscopy as a method for mineral identification on lunar robotic exploration missions **Journal of Geophysical Research**, v. 100, n. E10, 189-199 pp, 1995.
- WEISS, I. M.; TUROSS, N.; ADDADI, L. I. A. Mollusc Larval Shell Formation Amorphous Calcium Carbonate Is a Precursor Phase for Aragonite, **Journal of Experimental Zoology Part A**, 491(May), 478–491 pp, 2002.
- WOODS, W. L. & McCANN, J. M. **The antropogenic origin and pesistence of Amazoniam dark earths**. In. C. Caviades (Ed). Yarbook. Conference of Latin Americanist Geographers. Vol. 25. 7-14 pp. Austin University of Texas Press, 1999.
- ZHENG, L.; LEE, W. S.; LI, M.; KATTI, A.; YANG, C.; Li, H.; SUN, H. Analysis of soil phosphorus concentration based on Raman spectroscopy, 8527, 852718, Proc. SPIE 8527, **Multispectral, Hyperspectral, and Ultraspectral Remote**

Sensing Technology, Techniques and Applications IV, 852718 (November 9, 2012.

CAPÍTULO II

ARTIGO 1

**FORMAÇÃO DE ARQUEO ANTROSSOLO E EVOLUÇÃO DO
SÍTIO ARQUEOLÓGICO DE SANTANA DO RIACHO: UM DOS
SÍTIOS DE SEPULTAMENTOS MAIS ANTIGOS DA AMÉRICA**

FORMAÇÃO DE ARQUEOANTROSSOLO E EVOLUÇÃO DO SÍTIO ARQUEOLÓGICO DE SANTANA DO RIACHO: UM DOS SÍTIOS DE SEPULTAMENTOS MAIS ANTIGOS DA AMÉRICA

Daniel V. de Sousa ^{1*}; João C. Ker ¹; André Prous ²; Carlos E. G. R. Schaefer ¹;
Maria Jacqueline Rodet ²; Fábio S. Oliveira ³; Renê Chagas ⁴.

1– Soil Department of University Federal of Viçosa.

2 – Natural History Museum of University Federal of Minas Gerais.

3 – Geography Department of University Federal of Minas Gerais.

4 – Physics Department of University Federal of Viçosa.

* - Corresponding author; danielgeoufv@yahoo.com.br

RESUMO

O sítio “o Grande abrigo de Santana do Riacho” apresenta ocupações humanas iniciando no pleistoceno superior com um acervo de pinturas rupestres mais de 2.500 figuras divididas em 13 painéis, uma indústria lítica sobre quartzo e mais de 40 indivíduos sepultados. O sítio localiza-se na paleo-cordilheira do Espinhaço edificada por orogenia no Mesoproterozóico. Trata-se de um abrigo com mais de 100 m de extensão em rocha quartzítica. Este trabalho teve por objetivo investigar a influência de atividades antrópicas para a gênese do solo, os processos de formação do sítio e possíveis assinaturas pedoquímicas de ocupação humana em ambientes quartzíticos. Utilizou-se análises químicas e físicas e rotina, Fluorescência de raio-X, DRX-Fonte Sincrotron, Micromorfologia, e MEV-EDS. Dentre as práticas antrópicas que exerceram influência sobre a pedogênese merecem destaque a prática de sepultar os mortos e a atividades relacionadas a fogueiras. Tanto os sepultamentos como as fogueiras foram responsáveis pelo enriquecimento de P, K, Ca, C. Apesar da incipiente a pedogênese se faz presente, e observada através de processos pedogenéticos específicos que possibilitaram a formação de carbonatos secundários preservados em estruturas vegetais carbonizadas; gênese de nódulos de Fe magnéticos e sua conversão de Magnetita em Maghemita. A mobilidade de P, C e Ca pode ocasionar o enriquecimento destes elementos em camadas estratigráficas consideradas estéreis. As características químicas que podem ser considerados como indicadores pedoquímicos de ocupação humana são o P, Ca, K, C, Fe e pH. A presença de Magnetita/Maghemita em DRX apontam para a antropogênese deste mineral em ambientes redutores de fogueiras.

PALAVRAS CHAVE

Pedoarqueologia, DRX-Sincrotron, Populações de Lagoa Santa.

1. INTRODUÇÃO

No final década de 1970, arqueólogos da Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG), Brasil, realizaram escavações no sítio arqueológico “Grande Abrigo de Santana do Riacho”. Trata-se de um abrigo com mais de 100 m de extensão, em quartzito, com um grande acervo de pinturas rupestres (mais de 2.500 figuras divididas em 13 painéis), uma indústria lítica sobre quartzo e mais de 40 indivíduos sepultados (Prous, 1991). O sítio apresenta dois patamares (ou plataformas) escalonados, ocupados de forma diferenciada no período pré-histórico mais antigo.

As pesquisas sobre o abrigo foram divulgadas entre 1981 e 1991. Os resultados apontam para o início da ocupação no final do Pleistoceno, em 11.960 anos AP. Entre 10.000 – 8.000 anos AP as populações utilizaram o patamar superior para enterrar seus mortos. Os esqueletos encontrados apresentam características bioantropológicas das populações conhecidas como “de Lagoa Santa”, isto é, com algumas características cranianas arcáicas, tal como as populações australo-melanésicas e africanas (Neves et. al., 1999).

No Brasil existem poucos estudos de pedoarqueologia em abrigos rochosos e a maioria deles foi realizada em ambientes carbonáticos (Araújo et. al., 2012, 2013; Vasconcelos et. al., 2013; Silva, 2013). As diferenças geoquímicas, mineralógicas e texturais entre calcários e quartzitos ocasionam distintas dinâmicas de transformação em tais rochas, incluindo a pedogênese sobre as camadas arqueológicas. Essas dinâmicas provocam diferentes alterações nos vestígios arqueológicos, principalmente os de origem orgânica (ossos, carvões, cinzas, conchas, restos alimentares e material têxtil), bem como permitem que sejam reconhecidos diferentes indicadores pedoquímicos de ocupações humanas.

O estudo pedoarqueológico do sítio “Grande abrigo de Santana do Riacho” é inédito e preenche uma lacuna nas pesquisas em abrigos rochosos brasileiros e nos trópicos úmidos. Este estudo traz contribuições para a compreensão dos processos pedogenéticos em abrigos, da preservação de materiais arqueológicos, dos processos que levaram à formação do sítio e da preservação dos esqueletos sepultados. Além disso, o estudo possibilita a identificação de possíveis assinaturas pedoquímicas que indiquem ocupações humanas antigas nestes ambientes.

2. CONTEXTOS GEOMORFOLÓGICO E GEOLÓGICO DO ABRIGO

O sítio está localizado na Serra do Espinhaço, uma paleo-cordilheira edificada por orogenia no Mesoproterozóico (Almeida-Abreu & Renger, 2002), posteriormente arrasada pela erosão pós-cretácica (Ab'Saber, 2006). Geomorfologicamente, o sítio está situado numa escarpa com orientação EW, cuja face local está voltada para o Norte (Figura 1). Geologicamente, encontra-se no limite entre as unidades do Super Grupo Espinhaço e do Grupo Macaúbas. As pinturas rupestres foram efetuadas sobre os quartzitos da Formação Córrego dos Borges, do Super Grupo Espinhaço (Kholer & Malta, 1990). Os quartzitos estão bastante fraturados, ocorrendo a exudação de água durante o período das chuvas, o que contribui para deteriorar as pinturas rupestres. A escarpa é bordejada por cones estruturais, primeiro numa plataforma horizontalizada superior, passando, através de um corredor em rampa, para o patamar inferior, topograficamente situada 8 m abaixo (Figura 1).

Regionalmente, a escarpa no qual o sítio está localizado, denominada por Rezende & Salgado (2011) de Escarpa Ocidental do Espinhaço Meridional, situa-se entre a depressão interplanáltica do Rio Cipó e a depressão intermontana da Lapinha. A escarpa representa a frente de empurrão gerada durante a Orogênese Brasileira, sendo reconhecida por Saadi et. al. (2002) como uma escarpa de linha de falha. A depressão intermontana da Lapinha abrange o reverso da escarpa ocidental e teve sua formação associada à incisão fluvial facilitada pela fragilidade dos calcários da Formação Sete Lagoas, ao sul, e dos metapelitos da Formação Córrego da Bandeira, ao norte (Rezende & Salgado, 2011). Conforme Kohler & Malta (1990), essa unidade apresenta as características de um polié estrutural barrado por rochas não carbonáticas. Nos dias atuais, a depressão é parcialmente ocupada pelo lago da barragem da Usina Hidroelétrica Coronel Américo Teixeira (UCAT 3). A depressão interplanáltica do Rio Cipó foi esculpida sobre filitos e metassiltitos da Formação Serra de Santa Helena, possuindo topografia suave ondulada, com morros alongados e muitas cabeceiras de drenagem.

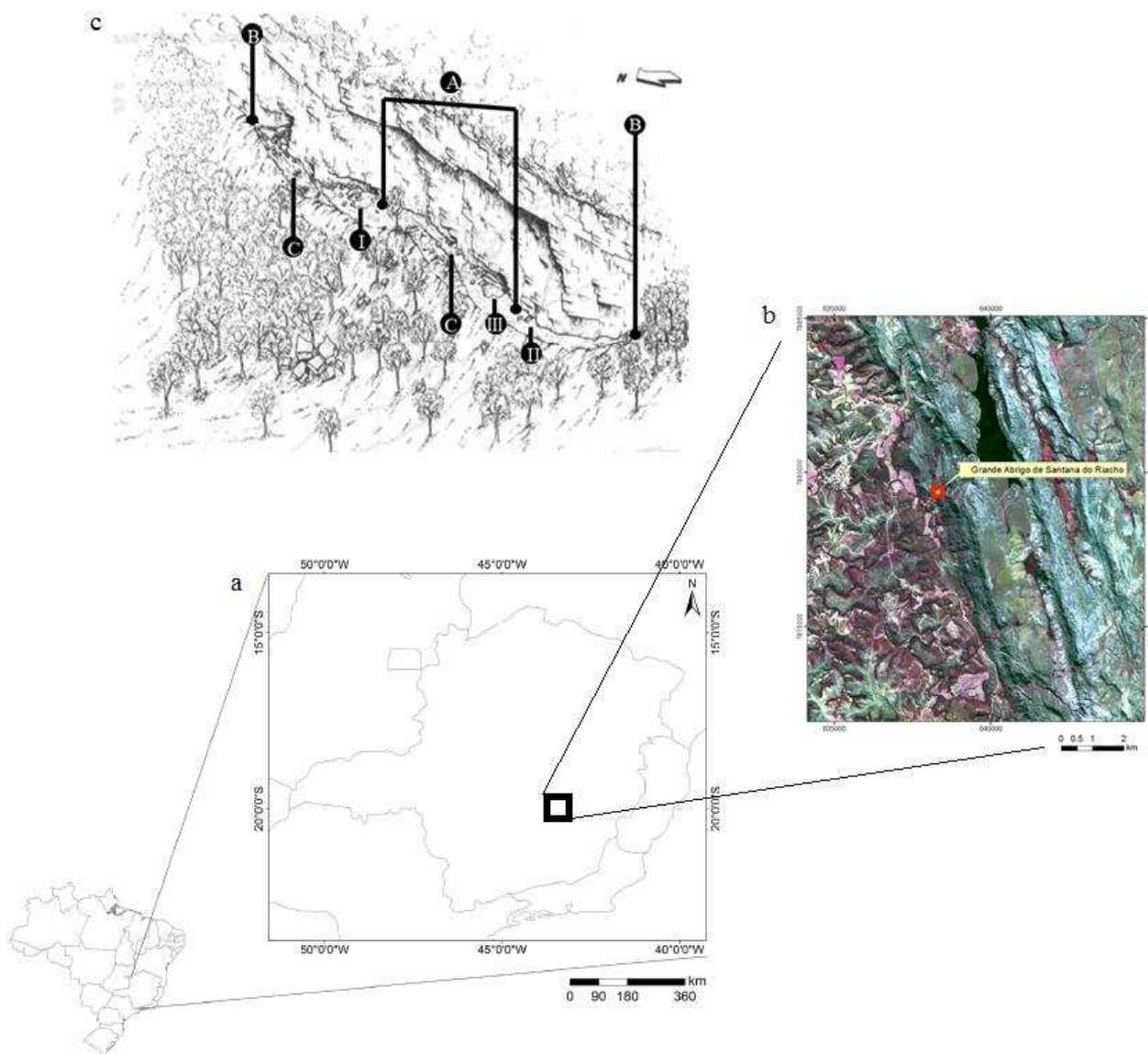


Figura 1 – 1a - Localização do Grande Abrigo de Santana do Riacho no Estado de Minas Gerais; b – Imagem LandSat do cadeia do espinhaço nos arredores do sítio arqueológico que está indicado pela caixa vermelha; c – Desenho diagrama do Grande Abrigo de Santana do Riacho modificado de Kholer & Malta (1990), no qual: I – Escavação I no nível superior; II – Sondagem; III – Escavação III no nível inferior. A – Níveis ou plataformas; B – Cone de dejeção; C – Rampa de colúvio.

3. CONTEXTO ARQUEOLÓGICO DO ABRIGO

As primeiras pesquisas sobre o abrigo foram realizadas em 1976 pelo arqueólogo A. Prous. Os trabalhos de campo se estenderam até a década de 1980, e a publicação do relatório detalhado em dois volumes foi feita na década de 1990 na revista Arquivos do Museu de História Natural da UFMG.

Segundo Prous (1991), as pesquisas revelaram ocupações humanas desde o final do Pleistoceno (11.960 anos AP, idades não calibradas - nca). Os vestígios da utilização do abrigo nesta época foram erodidos, mantendo-se apenas a camada IV no patamar superior, constituída por uma espessa camada de cinza, sugerindo fogueira intensa ou de longa duração, com alguns pigmentos vermelhos e lascas de quartzo. No Holoceno, entre 10.000 e 8.000 anos AP, os Homens lascaram a pedra, trazendo cristais de quartzo da encosta da serra, instrumentos de quartzito (provenientes, muito provavelmente, do vale superior) e silexito (de origem bem mais longínqua). Nesta mesma época, no patamar superior (Figura 1), instala-se um cemitério.

Os mortos, às vezes amarrados ou embrulhados dentro de uma rede, eram depositados dentro de uma fossa oval, pouco profunda, cavada próximo a um grande bloco (Figura 2) desabado há cerca de 11.000 anos AP (Prous, 1992; Prous et. al., 1992/1993). As fossas eram preenchidas por cinzas, carvões, sendo coloridas de vermelho por pigmentos minerais; continham também adornos vegetais, restos de frutos queimados e ossos de fauna de pequeno porte (camada III patamar superior).

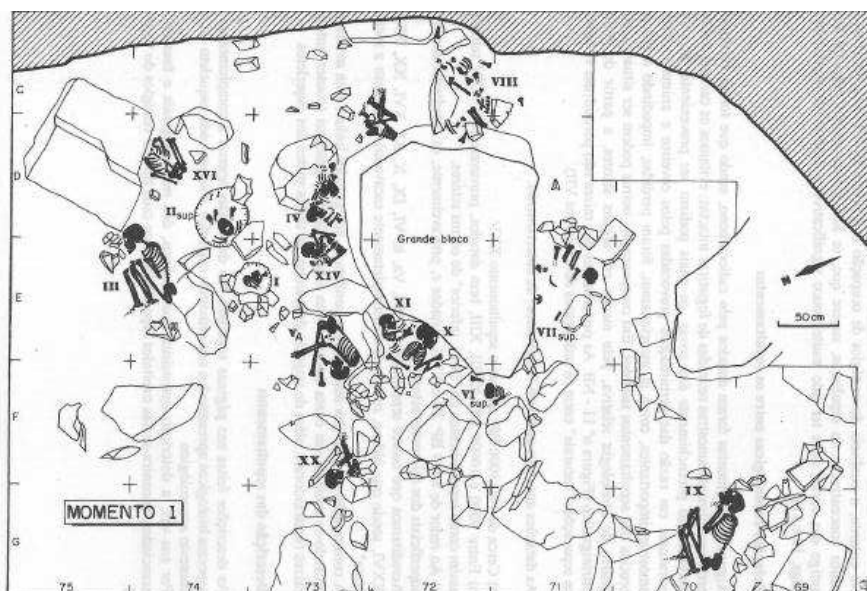


Figura 2 – Croqui dos sepultamentos mais antigos: as escavações evidenciam no patamar superior o primeiro momento de supultamento ao redor do grande bloco, por volta de 10.000 anos AP (Prous, 1992).

Foram encontrados os restos ósseos de cerca de 40 indivíduos nos 46 m²

escavados do patamar superior. Quase todos se concentravam ao redor do grande bloco de quartzito.

No Holoceno médio/antigo (8.000 / 5.000 anos AP, camada II do patamar superior) houve abandono do patamar superior como local de sepultamento. O lascamento do quartzo foi bem menos intenso que nas outras unidades estratigráficas, mesmo quando estas eram menos espessas e denotavam duração relativa menor. Datam do início deste período (8.000 / 6.000 anos AP), contudo, todos os vestígios de fabricação de pontas bifaciais (Prous, 1992). O paredão foi decorado com pinturas de animais (cervídeos e peixes) e traços geométricos.

No Holoceno médio/recente (4.500 / 2.500 anos AP) há vestígios de várias ocupações no abrigo, caracterizadas pela ampliação da área normalmente aproveitada. Em ambos os patamares, alinhamentos de postes sugerem a instalação de paredes em pelo menos três oportunidades. A quantidade de vestígios de preparação de pigmento aumenta muito no patamar inferior, enquanto um bloco desabado no patamar superior foi pintado entre 4.000 e 4.400 anos AP (Prous, 1992).

Durante o período pré-histórico final (2.500 / 1.000 anos AP) aparece um sedimento rico em material orgânico (humo vegetal e carvões, restos de milho e outros vegetais). A continuidade das atividades pictóricas é atestada pelas figuras pintadas nos blocos caídos mais recentemente (2.000 anos AP) com figurações humanas (Prous 1992; Prous et. al. 1992/1993).

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 COLETA E PREPADO DE AMOSTRAS

Foram coletadas amostras da parede do corte das escavações I e III (patamar superior e inferior, respectivamente), respeitando a estratigrafia definida durante as pesquisas realizadas nas décadas de 1970 e 1980 (Figura 3). No corte da escavação I observou-se que a camada zero, correspondente aos últimos milênios de ocupação humana datada até 2.800 anos AP e a camada I situada entre 2.800/4.500 anos AP (nca) foram erodidas. Foram então coletadas amostras das camadas II datada de 5.000/8.000 anos AP (nca), III datada entre 8.000/10.000 anos AP (nca) e IV datada entre 10.000/12.000 anos AP (nca), (Prous, 1992). Amostras indeformadas para análises micromorfológicas foram coletadas nas camadas II e IV (Figura 3).

Na escavação três, o nível zero, situado antes do último milênio e o nível I,

situado entre 800/1.300 anos AP (nca), também foram erodidos. Foram coletadas amostras das camadas II, III e IV, que segundo Prous (1992), apresentam idades entre 2.000, 3.000/5.000 e 9.000 anos AP (nca) respectivamente. No patamar inferior foram coletadas amostras indeformadas em todos os níveis. Além de amostras nos dois patamares, coletou-se uma amostra da rampa de colúvio do patamar superior entre 0-20 cm de profundidade. As amostras foram secas ao ar e passadas em peneiras de 2 mm, para obtenção da Terra Fina Seca ao Ar (TFSA).

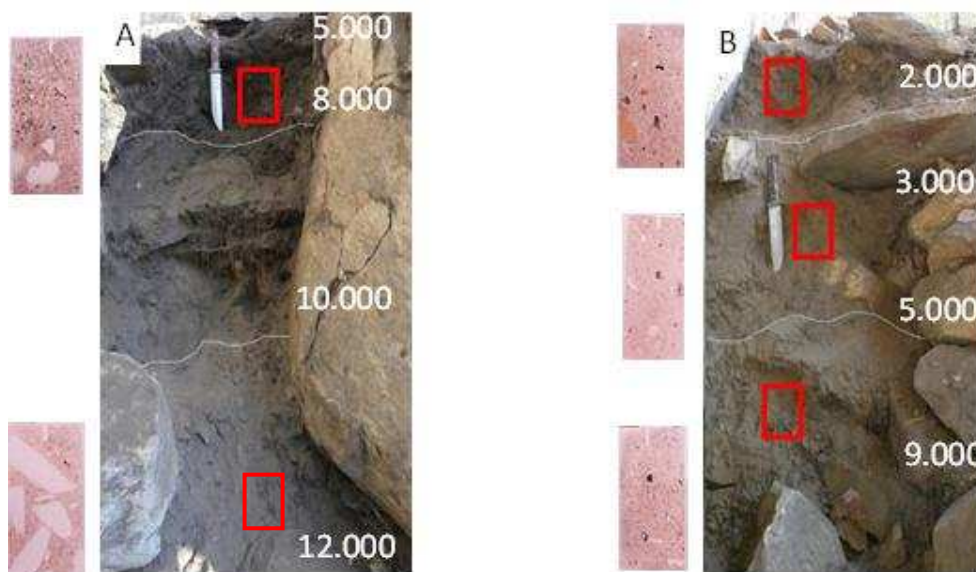


Figura 3 – Pedostratigrafia do Grande Abrigo de Santana do Riacho: Os retângulos vermelhos indicam os locais de coleta das amostras indeformadas. E ao lado das figuras observam-se as lâminas delgadas. Figura A, ilustra o corte da escavação 1 no qual foram encontrados sepultamentos entre 10.000 e 8.000 anos AP. Figura B, representa o corte da escavação 3, na qual foram encontrados apenas sepultamentos isolados, e muito resíduo de lascamento. Datas retiradas de A. Prous (1992/1993)

4.2 ANÁLISES QUÍMICAS, TEXTURAIS, μ -FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X.

A TFSA foi submetida a análises de acordo com os métodos descritos por EMBRAPA (2012). Foram analisados: pH em água e em solução de KCl 1 mol L⁻¹, em suspensão solo/solução na proporção 1:2,5; cátions trocáveis (Ca²⁺ e Mg²⁺) extraídos por KCl 1 mol L⁻¹ e quantificados por espectrometria de absorção atômica; P, Na⁺ e K⁺ extraídos com a solução Mehlich-1 (H₂SO₄ 0,0125 mol L⁻¹ e HCl 0,05 mol L⁻¹), o P foi determinado em espectrômetro UV-VIS e o Na⁺ e K⁺ quantificados

por fotometria de chama; Al^{3+} foi extraído em $\text{KCl } 1 \text{ mol L}^{-1}$ e determinado por titulometria com NaOH ; $\text{H} + \text{Al}$ extraído por acetato de cálcio a $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ a $\text{pH } 7,0$ e quantificados por titulometria com $\text{NaOH } (0,025 \text{ mol L}^{-1})$. O Carbono Orgânico do Solo foi quantificado por perda por ignição (LOI).

Para análises em μ -EDX, a TFSA foi triturada e passada em peneira de malha de 200 mesh. Para produção de pastilhas, foram pesadas 2 g de amostra, que foram submetidas a 2 Mg de pressão por 2 minutos. Essas pastilhas foram levadas para análise química semi-quantitativa em espectrômetro de microfluorescência de raios-X por energia dispersiva (μ -EDX-1300, Shimadzu). As condições de leitura estão expostas na Tabela 1.

Table 1. Condições operacionais do μ -EDX

Feature	Condition
Tudo de raio-X	Ródio
Detector	Si(Li)
Distancia de trabalho da amostra	1.5 mm
Resfriamento	N_2 líquido (-185°C)
Diâmetro analisado (irradiado)	50 μm
Região analisada no espectro	0.00–40 keV
Pontos por espectro	4096 pontos
Atmosfera de medida	Ar atmosférico
Tensão elétrica	50 Kv
Corrente elétrica (fixed)	50 Ma
Tempo de medida (live time)	500 s
Método de análise	FP; modo mapa ; 1200 pontos

Para a calibração dos coeficientes de sensibilidade do equipamento para cada elemento químico, visando testar a acurácia do método semi-quantitativo, foi utilizado uma amostra de referência de solo do NIST (2711a) e três amostras de referência da USGS (BHVO-2, SDC1, COQ-1). Os elementos químicos analisados foram Si, Al, Fe, Ca K, Mg, Na, Ti, As, Co, Cr, Cu, Hg, Mn Ni, P, Pb, Sb Sc, Sm, Sr, Th, U, V, Zn, Zr, S, Cl, C. Os teores foram reportados em óxidos.

4.3 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X POR RADIAÇÃO SINCRONTRON

Foram feitas medidas de difração de raios-X da TFSA de todas as amostras

coletadas, utilizando como fonte de radiação a Luz Sincrotron, no Laboratório Nacional de Luz Sincrotron (LNLS) localizado em Campinas, Brasil. O comprimento de onda (λ) utilizado foi de 1.7712 e as medidas foram feitas entre 2 e 80 ° 2 θ . Os difratogramas foram interpretados no software Match e por padrões de literatura (Brindley & Brown, 1980)

4.4 MICROMORFOLOGIA E MICROMORFOLOGIA ELETRÔNICA DE VARREDURA COM ESPECTROSCOPIA DE ENERGIA DISPERSIVA

Foram confeccionadas lâminas delgadas e polidas a partir das amostras indeformadas. Essas lâminas foram observadas em microscópio petrográfico e descritas de acordo com Stoops (2003) e considerações de Macphail & Goldberg (2010). As lâminas foram metalizadas com carbono para observação em Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) e mapeamento microquímico com Energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS). Foi utilizado um MEV modelo Jeol JSM 6010LA. As leituras foram feitas com tensão de aceleração de 15 Kv. Com o EDS foram produzidos mapas microquímicos e análises pontuais. Os elementos analisados foram Si, C, P, K, Fe, Mn, K e Ca.

5. RESULTADOS

5.1 PROPRIEDADES MORFOLÓGICAS E FÍSICAS

Morfologicamente, o solo do “Grande Abrigo de Santana do Riacho” é homogêneo. Possui estrutura em grão simples e aspecto pulverulento em ambos os patamares. A cor apresenta diferenças sutis (Tabela 2), sendo as camadas superficiais mais brunadas em função do papel exercido pela matéria orgânica. A amostra da rampa de colúvio apresenta coloração bruno-escura (Tabela 2), semelhante à camada superior da escavação I. Nas camadas inferiores, também em ambos os patamares, mas sobretudo no patamar superior, há grande presença de cascalhos e fragmentos de rochas (camadas III, IV), caracterizando o caráter endopedregoso.

Tabela 2 – Características físicas e morfológicas dos perfis estudados

Excavação/ Nível ¹	Prof..	Idade ² ¹⁴ C	Areia grossa	Areia fina	Silte	Argila	Silte/ Argila	Classe textural	Cor
	---cm--	anos AP	-----dag/kg-----						Seco - Umido
SR1 – II	15-20	8.000	23,7	37,2	25,4	13,7	1,85	Franco arenoso	10YR 3/2 - 7,5 YR 3/0
SR1 – III	55-80	9.500 - 10.000	27,3	40,9	23,1	8,7	2,66	Franco arenoso	10YR 4/3 - 7,5 YR 3/2
SR1 – IV	100	11.500 - 12.000	28,5	41,5	21,7	8,3	2,61	Franco arenoso	10YR 4/2 - 7,5 YR 3/2
SR3 – II	25-35	2.000	25,4	41,1	23,3	10,1	2,31	Franco arenoso	10 YR 3/3 - 7,5 YR 3/2
SR3 – III	50-60	3.000 – 5.000	24,5	41,5	24,5	9,4	2,61	Franco arenoso	10 YR 4/4 - 7,5 YR 3/4
SR3 – IV	80-90	9.000	23,9	39,8	27,9	8,5	3,28	Franco arenoso	10 YR 4/3 - 7,5 YR 3/4
Ramap de colúvio	0-20	--	24,6	39,8	23,7	11,9	1,99	Franco arenoso	7,5 YR 3/2 - 7,5 YR 3/0

1 – Idades não calibradas de acordo com Prous (1991) e Chausson Y. & Delibrias G. (1991).

A textura em todas as camadas é franco-arenosa e condiz com solos desenvolvidos de quartzitos da Formação Córrego dos Borges. Ainda que a fração areia fina seja predominante, há um aumento do conteúdo de argila nas camadas superiores. Classe textura semelhante foi encontrada em solos desenvolvidos em abrigos calcários no norte de Minas Gerais (Vasconcelos et. al., 2013) e na região de Lagoa Santa (Araújo et. al., 2012, 2013; Silva, 2013; Sousa et. al., 2014), com a diferença de possuírem altos valores de silte.

5.2 PROPRIEDADES QUÍMICAS

Ambos os patamares de ocupação apresentam camadas com pH e eutrofia elevada (Tabela 3) se diferenciando da amostra coletada na rampa de colúvio que se apresenta distrófica. Esta característica de eutrofia é incomum para solos desenvolvidos de quartzitos, mas comuns para solos antropogênicos (Corrêa et. al., 2001; Lima et. al., 2002; Vasconcelos et. al., 2013). Além disso, a saturação por alumínio é baixa, sendo que muitos solos não antropizados da região apresentam valores superiores a 50%. Há de salientar o valor da saturação por alumínio da amostra coletada na rampa de colúvio se se aproxima de 48 % (Tabela 3).

Em ambos os patamares, a camada superficial II apresentou os maiores valores para todas as bases trocáveis e carbono orgânica, com destaque para o conteúdo de K^+ e Ca^{2+} na camada II do patamar superior (Tabela 3). Da mesma maneira, a camada III é quimicamente marcada por elevados teores de bases se

comparados a solos sem influência antropogênica bem como com a amostra da rampa de colúvio. No entanto, no conjunto das camadas analisadas, a camada III apresentou os menores valores. A camada IV, por sua vez, revela valores intermediários se comparada às camadas II e III, também se diferenciando de solos meramente formados pelo intemperismo de rochas quartzíticas. Os valores obtidos para a camada superficial do colúvio reiteram o exposto, considerando que há uma diminuição do conteúdo de todas as bases e um aumento na saturação por alumínio. O teor de carbono orgânico de todas as amostras corrobora com as cores descritas.

Tabela 3 – Características químicas dos perfis estudados

Nível	Prof.	Idade ⁷	pH		Complexo sortivo										COS ⁶	
			¹⁴ C	H ₂ O	KCl	K ⁺	Na ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Al ³⁺	H+Al	CTCe ¹	T ²	SB ³		V ⁴
---cm---			-----cmol _c /dm ³ -----										-----%-----		dag/kg	
SR1 - II	15-20	8.000	6,44	6,06	1,13	0,95	4,93	1,78	0,01	0,25	8,81	8,8	8,8	96,92	1,62	16,44
SR1 - III	55-80	9.500 - 10.000	5,62	3,61	0,29	0	0,23	0,08	0,04	0,42	0,65	0,1	0,1	59,14	10,14	2,87
SR1 - IV	100	11.500 -12.000	5,14	3,63	0,72	0,02	0,55	0,24	0,02	0,53	1,57	1,55	1,55	74,25	3,26	2,35
SR3 - II	25-35	2.000	5,23	3,65	0,91	0,01	0,99	0,39	0,02	0,67	2,32	2,99	2,3	77,3	2,46	5,71
SR3 - III	50-60	3.000 – 5.000	5,95	3,87	0,46	0,01	0,24	0,11	0,03	0,47	0,85	1,32	0,82	63,4	7,33	2,89
SR3 - IV	80-90	9.000	6,32	4,21	0,73	0	0,86	0,25	0,02	0,50	1,88	2,38	1,86	78,77	3,46	5,59
Rampa de colúvio	0-20	--	4,38	3,15	0,07	0	0,29	0,11	0,15	0,90	0,64	1,54	0,48	34,81	47,49	8,26

1 – Capacidade de troca catiônica efetiva; 2 – Capacidade de troca catiônica a pH 7; 3 – Soma de bases; 4 –Saturação por bases; 5 – Saturação por Al; 6 – Carbono orgânico do solo; 7 – Idades não calibradas de acordo com Prous (1991) e Chausson Y. & Delibrias G. (1991).

Foram observados elevados teores de micronutrientes (Mn, Fe Zn) e P-lábil, extraídos com Melich-1, para todas as camadas (Tabela 4). O patamar superior apresenta os teores mais elevados de P-lábil, havendo o mesmo comportamento observado para o conteúdo de bases, isto é, com as camadas II e IV apresentando maiores valores que a camada III. Referindo-se ao Fe, esse comportamento não é observado. No patamar superior as camadas III e IV apresentaram valores significativamente maiores que a camada II, ao passo que no patamar inferior a camada II apresentou maior conteúdo de Fe que as demais (Tabela 4).

Tabela 4 – Nutrientes disponíveis extraídos com Melich -I dos solos estudados

Nível	Prof.	Idades ¹ ¹⁴ C	Nutrientes disponíveis				
			Cu	Mn	Fe	Zn	P
	---cm---		-----mg dm ⁻³ -----				
II	15-20	8.000	1,08	197,53	40,03	22,57	356,67
III	55-80	9.500 - 10.000	0,97	8,15	142,15	4,16	202,35
IV	100	11.500 - 12.000	0,61	17,08	133,08	4,25	397,48
II	25-35	2.000	0,38	76,60	63,77	8,30	164,44
III	50-60	3.000 – 5.000	2,20	18,73	43,37	1,99	103,84
IV	80-90	9.000	0,86	45,51	54,03	1,79	202,98
Rampa de colúvio	0-20	--	0,12	3,87	257,40	0,23	138,39

1 – Idades não calibradas de acordo com Prous (1991) e Chausson Y., & Delibrias G. (1991).

Considerando a composição química total obtida por XRF (Tabela 5), o SiO₂ é o principal constituinte presente, seguido pelo Al₂O₃ e P₂O₅. Os maiores teores de CaO, K₂O, Na₂O e MgO são observados na camada II do patamar superior, perfazendo, em conjunto, cerca de 5% da composição nessa camada. Nas demais camadas constituem em torno de 2 a 3% da composição química. O conteúdo de Fe₂O₃ é baixo (maior valor em torno de 1%) e o Na₂O apresenta um comportamento diferencial entre os dois patamares, isto é, os valores aumentam nas camadas em profundidade no patamar superior e no patamar inferior as camadas superficiais apresentam maior conteúdo desse elemento.

Tabela 5 – Teores torais determinados por μ -EDX para o solo estudado

Nível	prof.	Al ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	MgO	Na ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	Cr ₂ O ₃	CuO	MnO	SrO	V ₂ O ₅	ZnO	
	-cm-	-----dag/kg-----										-----mg/kg-----					
SR1 - II	15-20	4,5	61,03	1,87	1,11	1,15	1,13	1,75	0,15	7,23	89,37	124,65	1418,7	85,84	79,52	165,16	
SR1 - III	55-80	4,32	87,99	0,08	0,87	0,43	0,86	1,71	0,15	1,33	325,66	153,94	321,68	49,83	112,35	133,14	
SR1 - VI	100	4,73	86,34	0,14	0,96	0,61	1,39	2,03	0,19	2,81	229,66	127,13	239,22	35,38	108,71	119,97	
SR3 - II	25-35	7,23	76,26	0,19	0,92	0,52	1,41	2,15	0,18	0,96	226,55	135,3	736,37	34,05	97,3	135,92	
SR3 - III	50-60	5,61	79,57	0,08	1,13	0,5	1,09	2,06	0,15	1,31	284,66	149,65	1827,66	55,86	92,23	139,31	
SR3 - IV	80-90	4,84	72,26	0,18	0,96	0,54	0,87	1,29	0,14	1,65	272,14	156,76	1152,39	51,99	88,52	133,14	
Rampa de colúvio	0-20	4,58	78,03	0,07	1,47	0,5	1,43	2,1	0,16	1,32	380,26	144,62	149,13	62,13	104,31	122,44	

5.3 MINERALOGIA E MICROMORFOLOGIA

A composição mineralógica é bem homogênea nos dois patamares (Figura 4). O predomínio de quartzo nos difratogramas reflete a influência das rochas da Formação Córrego dos Borges. Além do quartzo, foram identificados picos de difração associados à muscovita e de minerais magnéticos (magnetitas e/ou maghemitas), possivelmente associados a pequenos nódulos de Fe encontrados esporadicamente no solo.

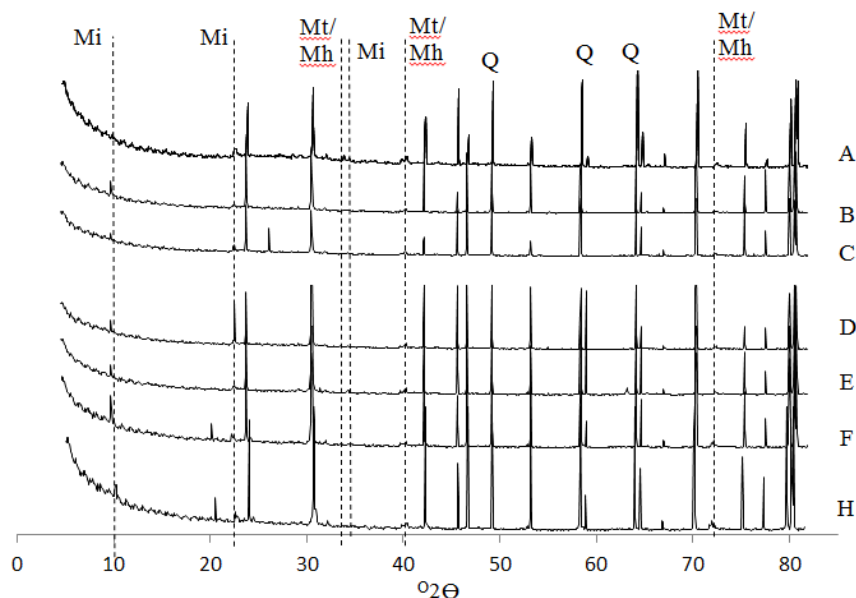


Figura 4 – Difratogramas de raio-X utilizando como fonte de radiação Luz Síncrotron. A, B, C – Escavação 1 camadas II, III e IV respectivamente; E, F, G – Escavação 3, níveis II, III e IV; respectivamente; H – Rampa de colúvio. Mi – Mica (Muscovita); Mt/Mh – Magnetita/ Maghemita os demais picos proeminentes não identificados são referentes ao Quartzo.

No patamar superior foram descritas as seções delgadas das camadas IV e II. Na camada IV (Figura 5), as microestruturas predominantemente são grãos simples e em grãos com películas (*single e pelicular grain*), com a ocorrência ocasional de alguns domínios granulares de fraco desenvolvimento (Figuras 5C, 5D, 5H, 5I, 5L, 5M). A porosidade predominante é de empacotamento simples, com a presença de canais com eventuais recobrimentos (*coating*) por material orgânico (Figura 5J). A distribuição relativa é quito-mônica. O material grosso que compõe o fundo matricial é pobremente selecionado, sendo constituído principalmente por quartzo na fração areia. São observados também paletas de micas e pequenos nódulos ferruginosos de origem pedogenética (Figuras 5 A, B).

O material fino é composto de óxidos de Fe, Al (Mn ?), material orgânico particulado e material em alguns preenchimentos com aspecto semelhante a cinzas.

A orientação da micromassa ocorre em tramas birrefringentes do tipo salpicada grânida, salpicada em mosaico (Figura 5 E) e estriada circular com extinção fraca, mascarada pela presença da matéria orgânica (Figuras 5 F, G). A coloração da micromassa é variada, em tons vermelho, vermelho-amarela e preto. As feições pedológicas predominantes são: revestimentos – recobrimentos de argila (*clay-coating*) (Figura 5D, L), quase recobrimentos (*quase-coating*); amorfas - nódulos nucleicos, concêntricos, impregnativos; excrementos; preenchimentos - soltos descontínuos (Tabela Suplementar 1).

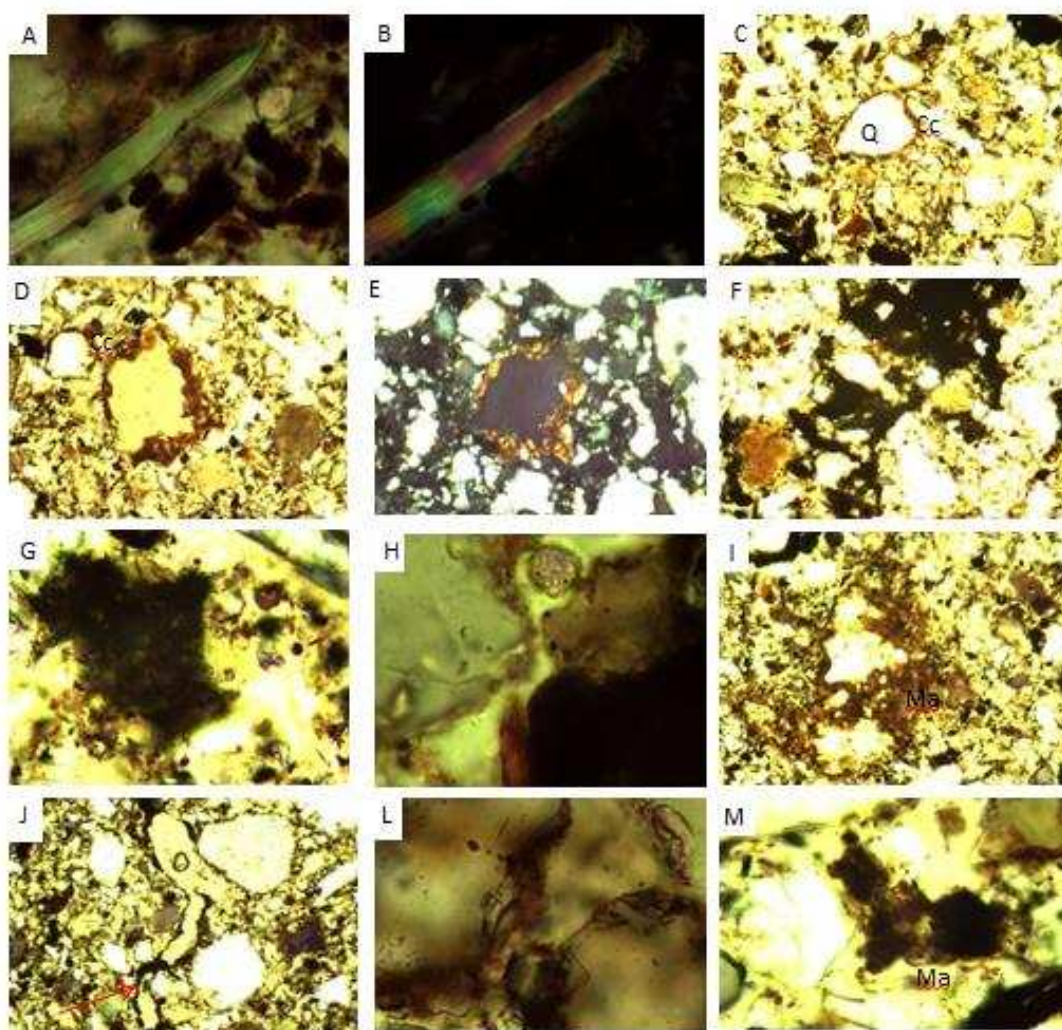


Figura 5 – Micromorfologia do nível IV do patamar superior : A - fragmento de mica e fitólitos em PPL; B – Fragmento de Mica em XPL; C – Grãos de quartzo com recobrimento de argila (Cc); D – Grão de quartzo com recobrimento de argila e quartzo rolado; E – mesma figura de D em XPL; F, G – Material orgânico fino que compõe a fração argila; H – Quartzo com recobrimento de argila e grão de pólen; I – Microagregação de material argiloso; J – Grão de quartzo arredondado e poro no formato de canal com recobrimento de material orgânico fino; L – Quartzo com recobrimento de argila; M - Material com agregação incipiente notar a presença de material orgânico

Micromorfológicamente, a camada II revela organização semelhante ao material subjacente (camada IV). As principais diferenças dizem respeito à maior participação da micromassa na composição do fundo matricial (Figura 6 F), bem como microagregados de fraca pedalidade (Figuras 6 F, K, L), à maior presença de nódulos de Fe (Figura 6 C, H) e à presença de excrementos de térmitas (Figuras 6 I, J). Foram reconhecidas, também, estruturas biológicas contendo carbonatos de cálcio secundário, como calcita no interior de raízes e estruturas biológicas carbonizadas (Figura 6 A, B, D, E), é provável que o elevado pH desta camada (pH = 6,6), associado a um microambiente básico tenha permitido a preservação destas feições.

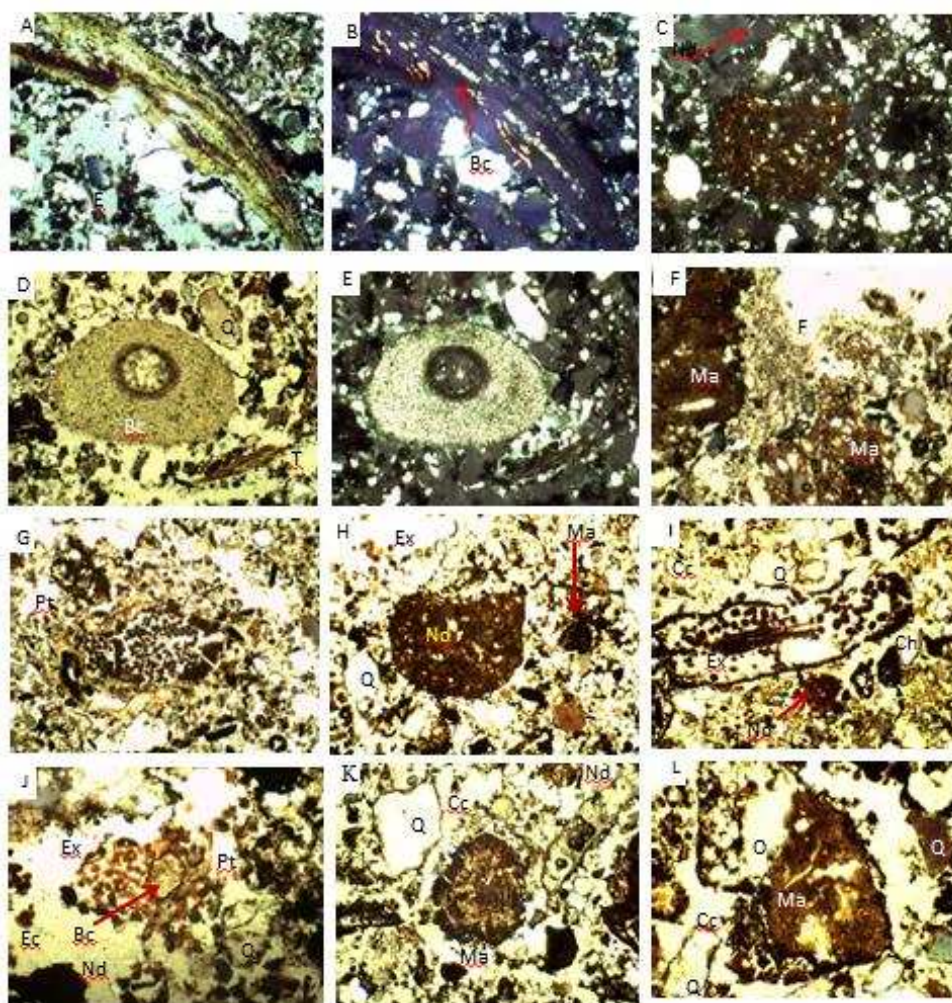


Figura 6 - Micromorfologia do nível II do patamar superior; A - Fragmento de raiz queimada em PPL; B - Mesma imagem de A em XPL evidenciando microcristais de carbonato de cálcio indicado pela seta vermelha; C - Nódulo de Fe (Nd); D - Material biológico com biocalcита microcristalina e Fragmento de tecido vegetal; E - Mesma imagem de D em XPL; F - Microagregados (Ma) e preenchimento (Pr); G fragmento de tecido vegetal (Tr) e excrementos (Ex) e seu interior H - Nódulo de Fe (N) Quartzo (Q) Microagregado (Ma) e Excrementos (Ex); - I - Microagregado (Ma), Fragmento de raiz com excrementos com microestrutura granular em seu interior; J - Fragmento de tecido vegetal (Rt) carbonizado com calcita (Bc) e excrementos (Ex) em seu interior; K - Microagregado granular com Quartzo apresentando recobrimento de argila; L - Microagregado com microestrutura em blocos com quartzo (Q) com clay-coating (Cc); Semelhante a K.

No patamar inferior foram descritas seções delgadas de todas as camadas, sendo elas micromorfológicamente semelhantes. A microestrutura principal é do tipo grão simples, mas também com blocos pequenos em algumas lâminas, com distribuição relativa porfírica em seu interior (Figura 7 C). Ademais, a distribuição relativa predominante é do tipo mônica a quito-mônica. O material grosso do fundo matricial apresenta grãos de quartzo tamanho areia fina, paletas de mica (Figura 7 D) e nódulos ferruginosos (Figura 7 E).

Na camada IV foram reconhecidos também fragmentos de conchas de gastrópodes (Figura 7 A, B, F) e um fragmento de osso indeterminado, ambos em estágio avançado de alteração (Figura suplementar 2). Na camada II a atividade biológica se faz presente, indicada pelos excrementos de cupins e fragmentos de tecidos vegetais. Grande parte destes canais apresentam feições pedológicas de preenchimentos soltos descontínuos (Figura 7 J, K). Destaca-se, também, a presença de nódulos (Figuras 7 G, I) e resíduos de fitólitos submetidos à queima (Figura 7 H), além da ocorrência de possíveis micro-lascas (Figura 7 L). No patamar inferior, sobretudo nas camadas inferiores, a participação do material orgânico na composição da micromassa diminui.

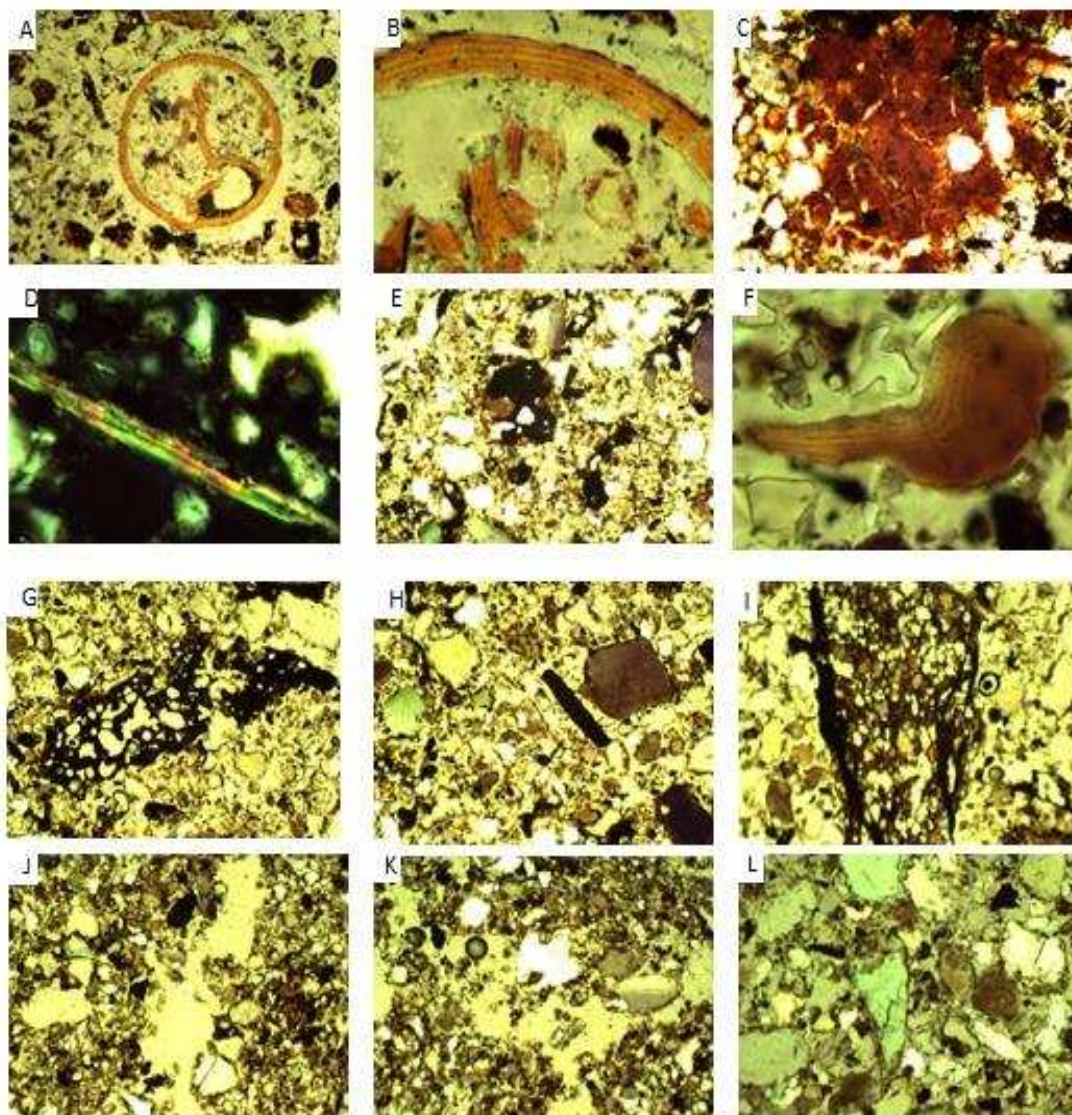


Figura 7 – Micromorfologia do patamar inferior nível IV: A – Fragmento de concha, B - Detalhe do fragmento de concha em XPL ; C – Microestrutura em blocos, com desenvolvimento incipiente; D – Fragmento de mica em XPL; E – Nódulo de Fe; F – Fragmento de concha; Micromorfologia do nível III: G – Nódulo de Fe impregnativo; H – Fitólito carbonizado; I – Fragmento de rocha impregnado com óxido de Fe; Micromorfologia do nível II: J, K – Grãos de quartzo com recobrimento de argila e canal com preenchimento solto descontínuo; L – Grãos de quartzo com recobrimento de argila e fragmento de lasca.

Imagens de microscopia eletrônica de varredura corroboram com as observações feitas em microscópio petrográfico. Os microagregados granulares reiteram seu fraco desenvolvimento e revelam a presença de minerais alongados (Figuras 8 A, B, F) compostos por Si, Al, K, Fe e Mg (Tabela 6), provavelmente do grupo das micas. A própria micromassa é rica em Si, K, Al e Fe (Figura 8 C; Figura 9 A; Tabela 6), revelando uma natureza caulinito-oxídica (Figura 9 A, B), embora ambos grupos minerais não tenham sido identificados nos difratogramas. A identificação do carbono nos mapas microquímicos revela que a matriz argilosa é

pouco densa, muito porosa, e isso, associado a pouca quantidade de argila na composição textural, pode ter contribuído para que as mesmas não fossem identificadas na difração.

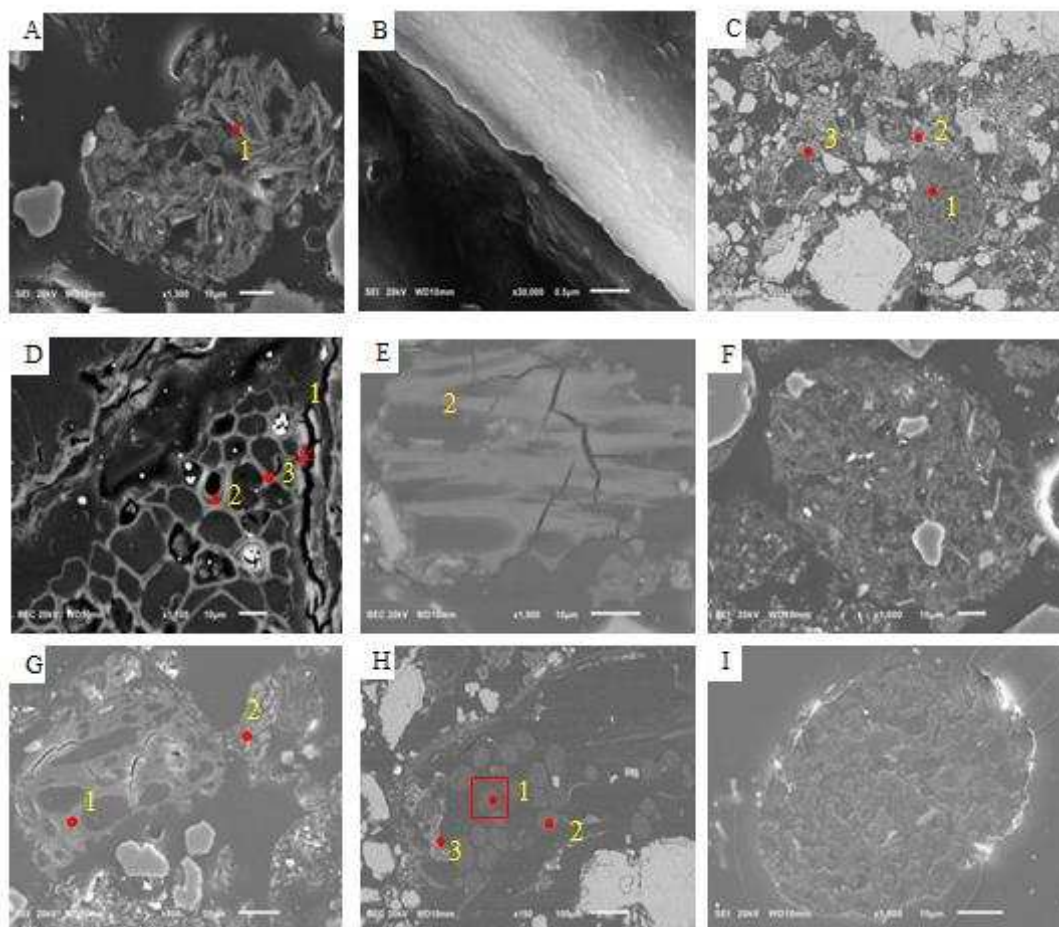


Figura 8 – Imagens de Microscopia eletrônica de Varredura em lâminas delgadas no grande abrigo de Santana do Riacho. Os pontos indicam locais de análises microquímicas, seus resultados podem ser observados na tabela 7. A – Microagregado ganular B – Detalhe do ponto 2 da figura A; C – Imagem de elétrons retroespalhados evidenciando a matriz grossa e fina; D - Imagem de elétrons retroespalhados de resíduo de tecido vegetal pirolisado com presença de microcristais de carbonato de cálcio em seu interior indicado pelas setas vermelhas; E – Fragmento de osso indeterminado; F – Microagregado granular com quartzo em seu interior bem como minerais alongados do grupo das micas; G – Imagem de elétrons retroespalhados de fragmento de carvão, evidenciando matriz fina como recobrimentos e quase-recobrimentos; H – Imagem de elétrons retroespalhados de fragmento de raiz com excrementos de cupins em seu interior; I – detalhe do excremento de cupim sinalizado com um quadrado vermelho na figura H.

O P, assim como Ca, é encontrado no interior de microagregados granulares e nas adjacências de raízes queimadas (Figura 8 E, Tabela 6), nas quais foram encontrados cristais de calcita (Figura 8 D), reiterando as observações feitas em microscópio petrográfico.

Tabela 6 - Resultados de microanálises de EDS contidos na figura 8

Imagem/ Ponto	Elemento												
	C	O	Mg	Al	Si	Fe	Ca	K	P	Zr	Ti	S	Cl
----- % massa -----													
A	1	32,25	39,53	1,2	7,8	12,4	2,88	-	3,93	-	-	-	-
	1	63,05	29,07	-	2,6	-	1,2	1,67	-	1,64	0,77	-	-
C	2	60,4	14,49	-	0,42	10,14	14,1	0,46	-	-	-	-	-
	3	51,63	27,57	-	1,09	2,5	1,35	10,65	-	4,54	0,68	-	-
D	1	53,56	13,91	-	31,2	-	-	0,71	-	-	-	-	0,63
	2	76,79	23,21	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	3	57,35	9,55	0,73	32,37	-	-	-	-	-	-	-	-
E	3	59,51	30,8	-	3,2	-	1,31	1,66	0,8	1,93	0,79	-	-
	1	72,73	21,79	-	1,5	-	0,73	1,14	0,58	1,08	0,45	-	-
	2	27,49	43,64	-	-	28,88	-	-	-	-	-	-	-
G	2	51,77	31,4	-	5,54	-	2,8	3,5	1,38	2,44	1,17	-	-
	1	45,94	36,49	0,73	3,07	12,32	-	-	0,46	0,78	0,2	-	-
	1	67,29	29,57	-	1,43	-	-	1	-	0,7	-	-	-
H	2	72,21	16,97	-	3,15	-	0,73	3,44	0,69	1,97	-	-	0,84
	3	61,42	20,29	-	0,45	9,78	7,19	0,31	-	-	-	-	0,4
J	1	75,38	24,16	0,46	-	-	-	0,46	-	-	-	-	-
	2	77,23	21,46	-	-	-	-	0,72	-	-	-	-	0,59
	3	70,96	25,57	-	-	-	-	2,63	-	-	-	-	0,85
	4	72,93	25,77	-	-	-	-	0,72	-	-	-	-	0,37
L	1	58,25	19,68	-	0,38	5,55	14,62	0,67	-	0,34	-	-	0,53
	2	18,48	41,34	1,32	11,19	17,82	1,75	-	7,83	-	-	0,27	-
	3	51,56	24,73	1,26	5,41	8,7	3,93	-	4,4	-	-	-	-

As imagens revelaram também a presença de fragmentos de carvão e material fino organo-mineral associado, sendo o segundo possível produto do intemperismo do primeiro (Figura 8 G). Análises microquímicas pontuais revelam a presença de P, K, Ca, assim como Fe e Al, indicando haver interação entre a partícula de carvão e o solo. Possivelmente esta interação deve-se às cargas presentes na partícula de carvão geradas através de processos de intemperismo. A matriz fina nas proximidades do carvão é composta majoritariamente de caulinita, observando também a presença e fosfatos ligados a Al (Tabela 6).

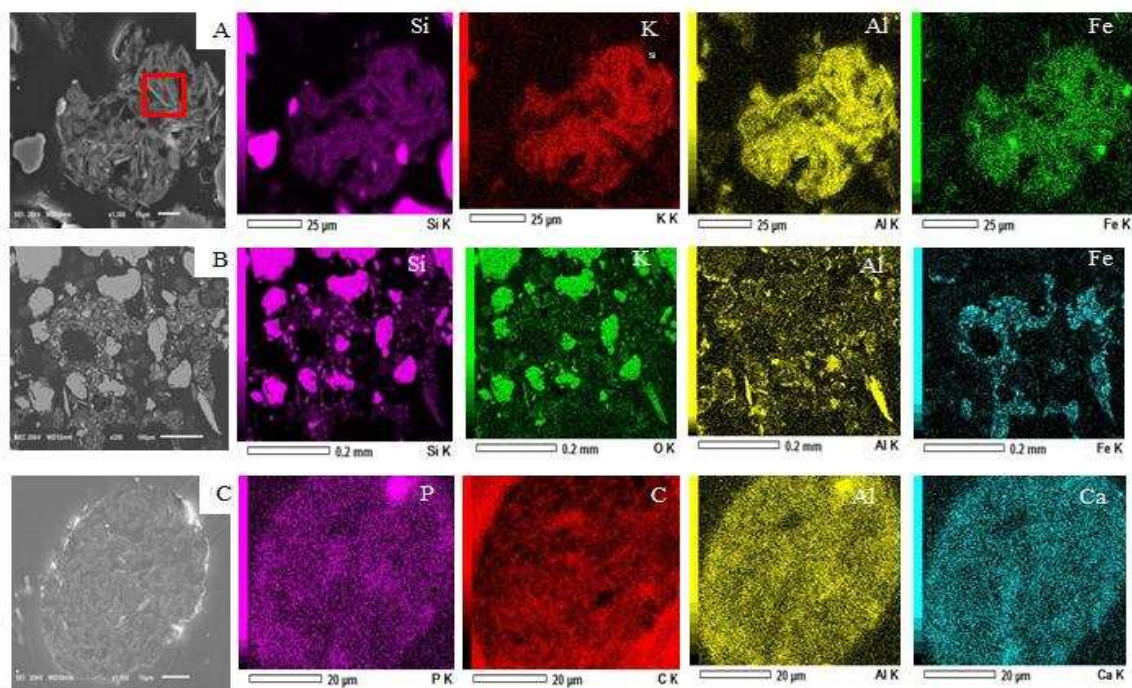


Figura 9 – Microscopia eletrônica de varredura e mapeamento microquímicos feitos por EDS em lamina delgadas do Grande Abrigo de Santana do Riacho; A – imagem de elétrons secundários de microagregado microgranular e respectivos mapas microquímicos; B – imagem de elétrons retroespalhados evidenciando a fração grossa (areia e silte) e fração fina (argila) e respectivos mapas microquímicos; C – imagem de elétrons secundários de excremento de térmita no interior de canal biológico e respectivos mapas microquímicos.

A contribuição da atividade biológica na estruturação do solo bem como na ciclagem biogeoquímica é evidente (Figura 8 H). Existem excrementos de cupins (Figura 8 I) no interior de bioporos, que, por sua vez, são formados por raízes decompostas. A análise microquímica releva a presença de P, Ca, K no interior de excrementos bem como Fe e Al, e ausência de Si (Tabela 6). Os mapas microquímicos (Figura 9 C) evidenciam a presença de uma matriz fosfática, com possível participação de fosfato de Al e Ca, na composição do excremento.

6. DISCUSSÃO

A associação entre os estudos arqueológicos (Prous, 1991; Prous et. al., 1992/1993) e os resultados obtidos pela caracterização pedológica das distintas camadas permite considerar diversos aspectos sobre a gênese e evolução do sítio e, conseqüentemente, do solo nele inserido.

Em primeiro lugar, é preciso considerar que, conforme Prous (1991), no patamar superior durante o Pleistoceno, no intervalo de 12.000 e 11.500 anos AP, a ocupação humana deixa poucos vestígios evidenciada por sinais de produção de

fogueiras e deposição de cinzas na camada IV. Além disso, elas formam ocasionalmente à base para às covas abertas nos sepultamentos ocorridos na camada superior.

A camada III representa o material no qual as “populações de Lagoa Santa” cavaram as covas para sepultar seus mortos. A camada III do patamar superior representa um antigo cemitério com mais de 40 indivíduos sepultados. No patamar inferior, na camada III foram encontrados 4 indivíduos isolados. A camada II, por sua vez, representa para o patamar superior o abandono dos sepultamentos, sendo caracterizada por eventos de incêndios ou fogueiras intensas, sendo difícil caracterizar a ocupação humana. No patamar inferior na camada II são encontradas centenas de lascas de quartzo e resíduo de debitage, com aumento de sua concentração próximo ao paredão.

Em ambos os patamares é indicada a importância de fogueiras na composição dos materiais. Esses eventos podem ser confirmados e/o relativizados pelas caracterizações pedológicas, como se verá adiante.

Os resultados das caracterizações morfológica e física indicaram a possibilidade de que o aumento da participação do cascalho na composição granulométrica da camada IV do patamar superior esteja relacionado ao processo de elutriação. No Pleistoceno superior (12.000 anos AP) uma erosão seletiva de grãos foi responsável por carrear os sedimentos finos para fora da área do abrigo, em direção ao talus. Segundo Prous (1991), no patamar superior próximo a rampa de colúvio, foi encontrado um muro de pedra cuja base encontra-se na camada IV. Possivelmente este muro possuía a finalidade de desviar parte do fluxo de água de enxurrada para fora do abrigo, o que corrobora a hipótese de que chuvas torrenciais inundariam o abrigo em épocas mais remotas.

Os altos teores de bases trocáveis no complexo sortivo (principalmente do patamar superior), com destaque para o K e Ca, corroboram com as intervenções antropogênicas na gênese do solo no abrigo. Mesmo que na Formação Córrego dos Borges ocorram quartzitos micáceos (Dossin et. al., 1990), a liberação do K para o complexo sortivo a partir do intemperismo de micas não condiz com a manutenção do pH_{H_2O} em valores superiores a 5. Além disso, embora a mica tenha sido reconhecida nas análises microscópicas, a composição química global e a análise por DRX não caracterizam sua presença como principal mineral formador das rochas do abrigo, nem tampouco de argilominerais produzidos a partir da sua alteração. Ao

contrário, possui participação secundária, já que o material de origem é quartzítico. Os teores observados seriam, assim, conforme Woods (1977) e Parnell & Terry (2002), muito mais a importância do uso frequente do fogo e produção de cinzas a partir da queima de madeira pelos grupos humanos que utilizam o abrigo.

É possível considerar também o contexto geomorfológico e a contribuição de sedimentos/solutos influenciando nos atributos químicos observados. Isso porque o abrigo está localizado numa área de sedimentação, na borda de uma escarpa, podendo receber influência de materiais do compartimento de cimeira, qual seja a depressão esculpida em rochas carbonáticas (Kholer & Malta, 1991). A depressão se conecta com a base da escarpa através de uma drenagem anaclinal, podendo ser responsável por transportar soluções enriquecidas em carbonatos e/ou sedimentos terrígenos de mesma natureza. Contudo, a maneira como o abrigo foi construído e as atividades praticadas neles parecem ser as principais responsáveis pelos atributos químicos do complexo sortivo.

Na atualidade, os valores de pH ficam em torno de 5 e 6. Embora considerados altos para solos de áreas quartzíticas e com teores de matéria orgânica tais como os observados, é provável que o pH tenha sido ainda maior durante muito tempo. Essa manutenção de condições físico-químicas foi preponderante para a conservação dos restos orgânicos nas distintas camadas, com destaque aos fragmentos de ossos. Prous (1991) relata que os sepultamentos na camada III eram acompanhados pela deposição de cinzas, o que provavelmente contribuiu para retardar a alteração de uma maneira geral, seja dos corpos sepultados, artefatos e materiais orgânicos adicionados, seja dos próprios minerais presentes nos sedimentos. Muitos solos derivados de quartzito na região de estudo, mesmo em condições de pedogênese incipiente, já apresentam caulinita e gibbsita na mineralogia, produtos do intemperismo de micas presentes. Além de não terem sido identificados argilominerais e óxidos, a micromassa é incipiente e forma agregados com baixo grau de desenvolvimento.

As atuais condições físico-químicas podem ser o reflexo do aumento da atividade biológica, situação igualmente sustentada pela observação de feições biológicas nas seções delgadas. A presença de excrementos de cupins não coalescidos e o fato dos agregados granulares serem de baixa pedalidade, sugerem que a atividade biológica tem um papel mais recente, influenciado nas propriedades das camadas, mas num estágio menos avançado que aquele encontrado em outras

áreas do Espinhaço Meridional (Schaefer et. al., 2001).

Ainda em relação à composição química, os altos teores de P disponível e P_2O_5 total também corroboram para a indicação do solo como um produto das intervenções antropogênicas. Os valores observados indicam *input* de material orgânico, possivelmente restos alimentares atirados para serem queimados em fogueiras. As formas lábeis de P, como de outros elementos, não são necessariamente imóveis no perfil, e podem ter se distribuídos entre as camadas com o passar do tempo.

A mobilidade do P é facilitada pela pouca presença de argila e óxidos de Fe e Al, que seriam responsáveis por ligações estáveis do tipo mono e bi-dentadas (Novais & Smith, 1990), tornando o P imóvel ao longo do perfil de solos. Essa mobilidade de P já foi demonstrada por Correa et. al. (2013) em sambaquis da ilha de Cabo Frio (Rio de Janeiro). Conforme os autores trata-se de um processo importante porque tem a capacidade de conferir características antrópicas a níveis considerados “estéreis”. Essa mobilidade pode ajudar a explicar os menores teores de diversos elementos na camada III do patamar superior, dentre eles o P, mesmo que ela represente a camada utilizada para os sepultamentos.

No patamar inferior, a camada IV foi caracterizada como estéril pelas pesquisas nas décadas de 70/80, o que pode sugerir que os altos teores P disponível são oriundos da sua mobilidade ao longo do perfil. A presença de recobrimentos orgânicos reforça essa mobilidade, já que a maior parte dos elementos adsorvidos parece estar ligada à micromassa orgânica. Entretanto, a mobilidade do P representa apenas parte do enriquecimento dessa camada, seus altos teores apontam para a ocupação humana que promoveu a deposição de materiais orgânicos e bem como a prática de queima quando a mesma constituía a superfície, o que justificaria seus altos teores de C, K, Ca e P. Tais considerações vão ao encontro do fato de que os atributos encontrados nesta camada, em muito se assemelham à camada II, onde os sepultamentos foram cessados e a utilização se deu por outras atividades.

Além do conteúdo de bases trocáveis, pH, P, o Fe pode ser um elemento chave para confirmar a relação entre as propriedades dos solos e as intervenções humanas no abrigo. Os teores de óxidos de Fe no material de origem são baixos e as condições normais de intemperismo em áreas quartzíticas favoreceriam a sua lixiviação. Assim, os teores encontrados no nível III podem estar relacionados aos pigmentos que, segundo Prous (1991), recobriam os indivíduos sepultados. A própria

manutenção de um pH próximo a neutralidade do sistema representa um componente responsável pela estabilidade dos óxidos de ferro, conduzindo à formação de nódulos típicos observados.

Mineralogicamente, a importância das intervenções antrópicas também foi percebida. A queima de material orgânico de origem vegetal propiciou a formação de carbonatos de origem secundária a partir da oxidação de cristais de oxalato de cálcio presentes em tecidos vegetais. Estes cristais ao entrarem em equilíbrio com a umidade atmosférica, ou, ao serem hidratados pelo contato com a água, formaram calcitas secundárias (Regev, 2011; Chu et. al., 2008), preenchendo o interior de rizofeições. Além dos carbonatos secundários, a queima de material orgânico em fogueiras também contribuiu para a formação de minerais magnéticos (Barbetti et. al., 1980; Ellwood, 1995; Marwick, 2005).

As fogueiras atingem um sistema termodinâmico ideal para formação de magnetitas, condição na qual o ambiente deve ser moderadamente redutor, pH próximo de 9. Posteriormente, com o pH em condições de neutralidade, a magnetita se torna instável e tende a ser oxidada e se recristalizar em maghemita, processo pedogenético importante muito comum em solos arqueológicos e conhecido como maghemitização (Freer, 1980; Fischer et. al., 2000).

7. CONCLUSÃO

A cerca de 12.000 anos AP, quando os primeiros grupos populacionais utilizaram o abrigo, chuvas torrenciais inundavam a área abrigada, entulhando-a de grandes blocos e carreando o material fino para fora do abrigo. Para se proteger de parte da enxurrada, grupos pré-históricos construíram um muro de pedra, o qual, sua base se encontra no nível IV do patamar superior.

O material de origem do Antropossolo do Grande abrigo de Santana do Riacho é de origem elúvio-coluvial e antrópico. Dentre os materiais antrópicos que exerceram influência sobre a pedogênese merecem destaque a prática de sepultar os mortos, atividades relacionadas a fogueiras e presença de pigmentos. Tanto os sepultamentos como as fogueiras foram responsáveis pelo enriquecimento de P, K, Ca, C, conferir característica de elevada eutrofia (V %) e elevar o pH a níveis básicos, o que fez com que a ação do intemperismo tanto nos materiais arqueológicos, como nos minerais presentes no solo (micas e carbonatos de cálcio)

fosse atenuada. A presença de pigmentos conferiu a solo, elevados teores de Fe e Mn.

Apesar de incipiente a pedogênese se faz presente, e é observada através de processos pedogenéticos específicos que possibilitaram a formação de carbonatos secundários preservados em estruturas vegetais carbonizadas; a formação de fosfatos secundários, bem como na gênese de nódulos de Fe, destacando a presença de nódulos de Fe magnéticos compostos de magnetita/maghemita, o que apontam para a antropogênese destes minerais em ambientes redutores de fogueiras.

A mobilidade de P, C e Ca pode ocasionar o enriquecimento destes elementos em camadas estratigráficas consideradas estéreis. Parte dos elevados teores de P-Lábil encontrado na camada IV do patamar inferior é devido a este processo. No entanto, seus teores são muito elevados para que seja em sua totalidade proveniente de níveis superiores, sendo assim, parte de seus teores seriam atribuídos a atividades antrópicas, atestando assim, a ocupação do patamar inferior em épocas mais remotas.

Dentre os métodos de análises químicas utilizadas, as análises de rotina são as mais indicadas para detectar teores de P, K, de origem antropogênica. Quando comparados os resultados das amostras retiradas de ambos os patamares com a amostra da rampa de colúvio as características químicas que se destacam e que podem ser considerados como indicadores pedoquímicos de ocupação humana são o pH, P, Ca, K, C, Fe e V %.

REFERÊNCIAS

- AB'SABER, Aziz Nacib. Megageomorfologia do Território brasileiro, in Cunha, S. B. & Guerra, A. J, T. **Geomorfologia do Brasil**. 4ª ed. Rio de Janeiro, Bertrand, Basil, 2006.
- ARAUJO, A. G. M.; NEVES, W. A.; KIPNIS, R. Lagoa Santa Revisited: An Overview of the Chronology, Subsistence, and Material Culture of Paleoindian Sites in Eastern Central Brazil. **Latin American Antiquity**, 23, 533-550 pp, 2012.
- ARAÚJO, A. G. M.; STRAUSS, A. M.; FEATHERS, J. K.; PAISANI, J. C.; SCHRAGE, T. J. Paleoindian open-Ari sites settings: A case Study in formation process, Dating Methods, and Paleoenvironmental Models in Central Brazil. **Geoarcheology: An International Journal**, 28, 195-220 pp, 2013.
- BARBETTI, M.; CLAK, J. D.; WILLIAMS, F. M.; WILLIAMS, M. A. J. Paleomagnetism, and the search for very ancient fireplaces in Africa. **Anthropologie**, 18, 299-304 pp, 1980.
- BULLOCK, P.; FEDEROFF, N.; JONGERIUS, A., *Handbook for soil thin section description*. Wolverthampton. Waine Research publications, 1985.
- CORRÊA, G. R.; SCHAEFER, C. E. G. R.; MELO, V. F. SOUZA, K. W.; KER, J. C.; RODRIGUES, I. M. M.; SENRA, E. O. Physical and chemical attributes of archaeological soils developed from shell middens in the região dos lagos, Rio de Janeiro, Brazil **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, 35,1100-1111 pp, 2011.
- CORREA, G. R.; SCHAEFER, C. E.; GILKES, R. J. Phosphate location and reaction in an archaeoanthrosol on shell-mound in the Lakes Region, Rio de Janeiro State, Brazil. **Quaternary International**, 315, 16-23, 2013.
- EIDT, C. R. Detection and Examination of Anthrosols by Phosphate Analys. **Science**, 197 pp, 1977.
- ELLWOOD, B. B. Magnetic and Geochemical Variations as Indicators of Palaeoclimate and Archaeological Site Evolution: Examples from 41TR68, Fort Worth, Texas **Journal of Archaeological Science**, 22, 409–415 pp, 1995.
- EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA – EMBRAPA **Manual de métodos de análise de solo**. 2. ed. Rio de Janeiro, Centro Nacional de Pesquisa de Solos, 2012.
- FREER, R. The Diffusion of Fe²⁺ Ions in Spinels with Relevance to the Process of Maghemitization. **Mineralogical Magazine**, 1980.
- FISCHER, H.; LUSTER, J.; GEHRING, A. U. EPR evidence for maghemitization of magnetite in a tropical soil. **Geophysical Journal International**, 169, 909–916 pp, 2007.

- GOLDBERG, P.; NATHAN, Y. The phosphate mineralogy of et-Tabun cave, Mount Carmel, Israel. **Mineralogical Magazine**, 40, 253–258 pp, 1975.
- KHOLER, C. H. & MALTA I. Santana do Riacho, Tomo I. **Arquivos do Museu de História Natural de Minas Gerais**, v, XIII, 432 pp, 1990.
- LIMA, H. N.; SCHAEFER, C. E. R.; MELLO, J. W. V.; GILKES, R. J.; KER, J. C. Pedogenesis and pre-Colombian land use of “Terra Preta Anthrosols” (“Indian black earth”) of Western Amazonia. **Geoderma**, 110 1–17 pp, 2002.
- LIANG, B.; LEHMANN, J.; SOLOMON, D.; KINYANGI, J.; GROSSMAN, J.; SKJEMSTAD, J. O.; NEVES, E. G. Black Carbon Increases Cation Exchange Capacity in Soils. **Soil Science Society American Journal**, 1719–1730 pp, 2006.
- MARWICK, B. Element concentrations and magnetic susceptibility of anthrosols: indicators of prehistoric human occupation in the inland Pilbara, Western Australia. **Journal of Archaeological Science**. 32, 1357-1368 pp, 2005.
- MACPHAIL, R. I.; GOLDBERG, P. Archaeological Materials *In* STOOPS, G.; MARCELINO, V.; MEES, F.; Interpretation of Micromorphological Features of Soils and Regoliths, Elsevier, Amsterdam 750 pp. 2010.
- NEVES, W. A.; POWELL, J. F.; PROUS, A.; OZOLINS, E. G.; & BLUM, M. Lapa Vermelha IV hominid 1: morphological affinities of the earliest known american. **Genetics and Molecular Biology**, 22, 461–469 pp. 1999.
- NOVAIS, R. F.; SMYTH, T. J. Fósforo em solo e planta em condições tropicais. Viçosa, MG, Universidade Federal de Viçosa, 399 pp, 1999.
- PROUS, A. “Fouilles du Grand Abri de Santana do Riacho (Minas Gerais), Brésil”, **Journal de la Société des Américanistes**, Paris, NS 67: 163-183 pp. 1981.
- PROUS, A.; MALTA, I. Santana do Riacho, Tomo II. **Arquivos do Museu de História Natural de Minas Gerais**, Belo Horizonte, v. XIII/XIV, 432 pp, 1992/3.
- PROUS, A. As estruturas aparentes: os sepultamentos do Grande Abrigo de Santana do Riacho, os sepultamentos da escavação N°1. **Arquivos do Museu de História Natural, Belo Horizonte**, 13/14: 21-77 pp, 1992/1993.
- REGEV, L. *Exploiting Disorder in Calcite Crystals for Direct Radiocarbon Dating of Plaster and Ash and Reconstructing Aspects of Past Human Behavior*. Thesis (Doctor of Philosophy) - Weizmann Institute of Science Rehovot, Israel, 66p. 2011.
- REGEV, L.; PODUSKA, K. M.; ADDALDI, L.; WEINER, S.; BOARETTO, E.; Distinguishing between calcites formed by different mechanisms using infrared spectrometry: archaeological applications. **Journal of Archaeological Science**, Elsevier, Amsterdam v. 37. 2010.

- SCHMIDT, M. J.; DANIEL, A. R. P.; MORAES, C. P.; VALLE, R. B. M.; CAROMANO, C. F.; TEXEIRA, W. G.; BARBOSA C. A.; FONSECA, J. A.; MAGALHÃES, M. P.; SANTOS D. S. C.; SILVA R. S.; GUAPINDAIA V. L.; MORAES, B.; LIMA, H. P.; NEVES, E. G.; HECKENBERGER, M. J. Dark earths and the human built landscape in Amazonia: a widespread pattern of anthrosol formation, **Journal of Archaeological Science**. 42, 152-165 pp, 2014.
- SILVA, Leandro Vieira *O antropogenico e o geogenico na sedimentologia pré-histórica de Lagoa Santa: estudo geoarqueológico da Lapa do Niáctor*. Dissertação de Mestrado FAFICH/UFMG.180 pp. 2013
- SOUSA, D. V.; KER, J. C.; PROUS, A. P. P.; SCHAEFER, C. E. R. G.; COSTA, L. M.; TEXEIRA W. G. Pedoarqueologia em ambiente carstico, sítio arqueológico samambaia, região de Lagoa santa, Minas Gerais, Brasil. *XX Congreso Latinoamericano y XVI Congreso Peruano de la Ciencia del Suelo*, Perú. 2014.
- TITE, M.S. & MULLINS C. Enhancement of the magnetic susceptibility of soils on archeological sites. **Archaeometry**, 13, 209-219. 1971.
- VASCONCELOS, B. N. F.; KER, J. K.; SCHAEFER, C. E. R. G.; PROUS, A.; ANDRADE, F. V. Antropossolos em sítios arqueológicos de ambiente cárstico no norte de Minas Gerais. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, 37, 986-996. 2013.

Material suplementar

Tabela 1 – Características micromorfológicas do sítio arqueológico do Grande abrigo de Santana do Riacho.

Excavação/Nível	Idade ¹⁴ C ¹	Porosidade	Estrutura	Tamanho	Microestrutura	Distribuição relativa	Fração mineral grossa				Fração orgânica grossa			Micromassa						
							Quartzo	MPFI	Nodulos	Lascas	Ossos	Carvões	Tecido vegetal	Fitólitos	Raízes	Limpidez	Bi-Fábricas	Composição	Feições pedológicas	Coloração
SR1-1	8000	ss; fs	GS	a; af	Sgs; PGS; Bl; Mg	C-M; P-E	**** *	**	***	*	*	*** **	**	**	***	cd; op	R-s; G-s;	MO; C; Fe, Mn	C-C; Q-C; Lc; Nnd; Tnd; Ex;	RY; B
SR1-3	11500	es; fs	GS	a; af	Sgs; PGS; Bl; Mg	C-M	**** *	*	***			*** **	**	*	**	cd	R-s; G- s;	C; Fe, Mn; MO	C-C; Q-C; Lc; Nnd; Tnd	Y; R; B
SR3-1	2875	es; fs	GS	a; af	Sgs; PGS	C-M	**** *	**	**	*		*** **	*	**	***	cd; op	R-s; G- s	C; Fe, Mn; MO;	C-C; Q-C; Lc; Nnd; Tnd; Ind; Ex	Y; R; B
SR3-2	3890	es; fs	GS	a; af	Sgs; PGS	C-M	**** *	***	***	*		*** **		***	***	cd; op	R-s; G- s;	C; Fe, Mn;M O	C-C; Q-C; Lc; Nnd; Ind; Ex	Y; R; B
SR3-3	4340	es; fs	GS	a; af	Sgs; PGS; Bl; Mg	C-M; P-E	**** *	*	***			*** **	**	***	cd; op	R-s	C,Fe, Mn; MO;	C-C; Q-C; Lc; Nnd; Ind; Ex	R; RY; B	

Class frequency de acordo com Bullock et. al. (1985): * - Muito pouco; (< 5 %); ** - Pouco (5-15%); *** Comum (15-30%); **** Frequente (30-50%); ***** Dominante (50-70%); ***** Muito dominante (> 70 %). Porosidade: es – Empacotamento simples; fs – Fissuras; Estrutura: - GS – Grão simples; Tamanho – a – Areia; af – areia fina; Microestrutura: Sgs – single grain structure; PGS – pelicular grian structure; Bl – blocs; Mg – microgranular; Distribuição relativa: C-M - chito-monic; P-E – Pofirica-Enáulica; Limpidez: cd – cloudy; op – opaque; bi-Fabrica: - R-s - random striated; G-s - granostriated; Composição - MO –Matéria orgânica; C – argila; Fe – Ferro; Mn – Manganês; Feições pedológicas: Cc – clay-coating; Qc – quasi-coating; Lc – Loose continuous; Nnd–Nucleic nodules; Ind – Impregnative Nodules; Tnd– Tipic nodules; Ex – excrements; Cor – Y – Amarelo R – vermelho; B – Preto; RY – Vermelho-amarelo. 1 – Idades de acordo com Pous (1992/1993).

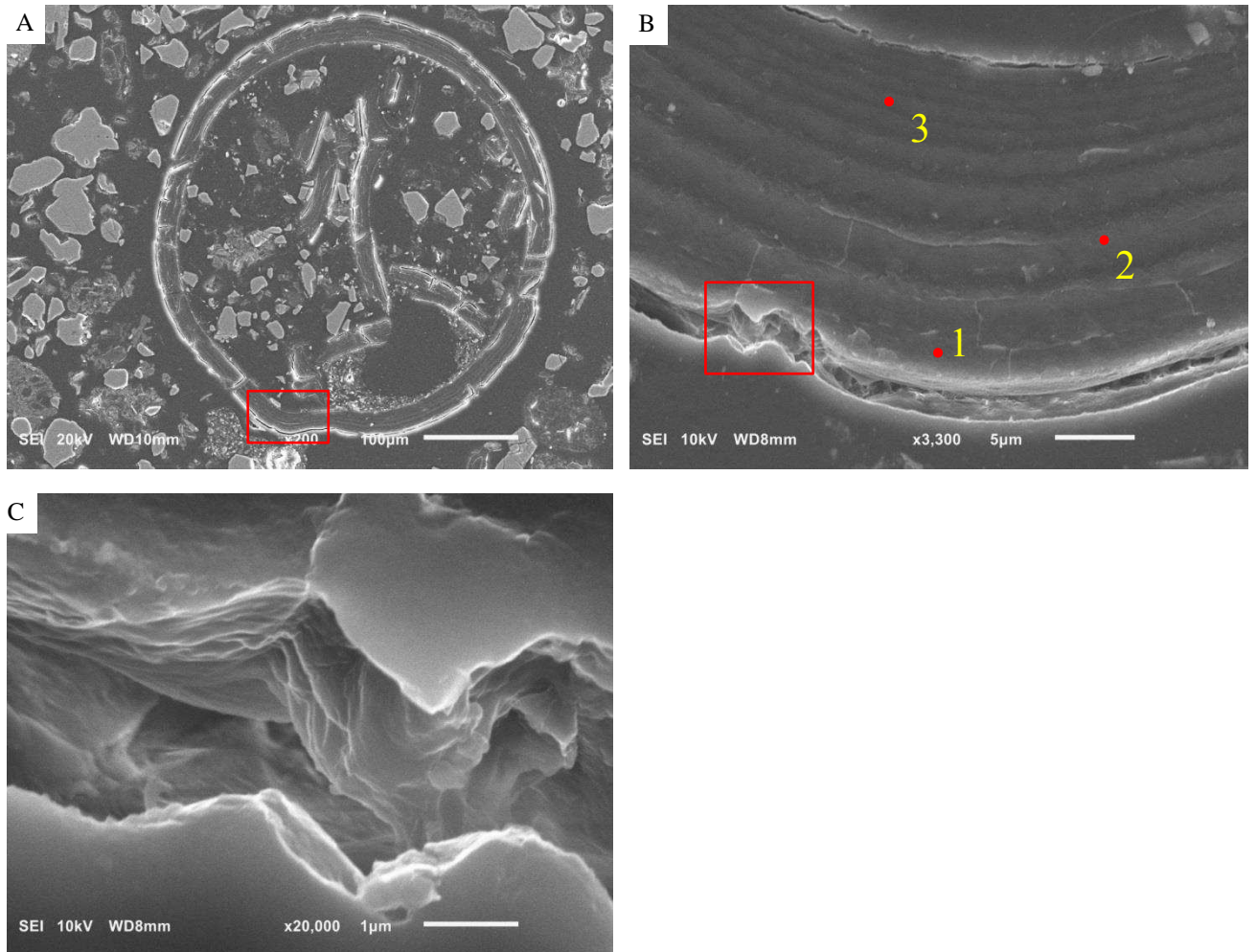


Figura suplementar 1 – Fragmento de concha em avançado estágio de alteração: A – Imagem em elétrons secundários; B - Magnificação da area marcada com a caixa vermelha na imagem A. Os pontos são os locais de microanálises; C – Detalhe da area marcada na figura B.

Tabela Suplementar 2 – resultados de EDS da Figura suplementar 1.

Imagem	Ponto	Elemento (% massa)							
		C	O	Mg	Si	Ca	K	S	Cl
B	1	68,92	27,04	0,09	2,03	0,58	-	-	1,35
	2	69,61	27,24	1,29	1,29	0,25	-	0,58	1,02
	3	69,71	28,19	-	0,79	-	3,93	0,54	0,77

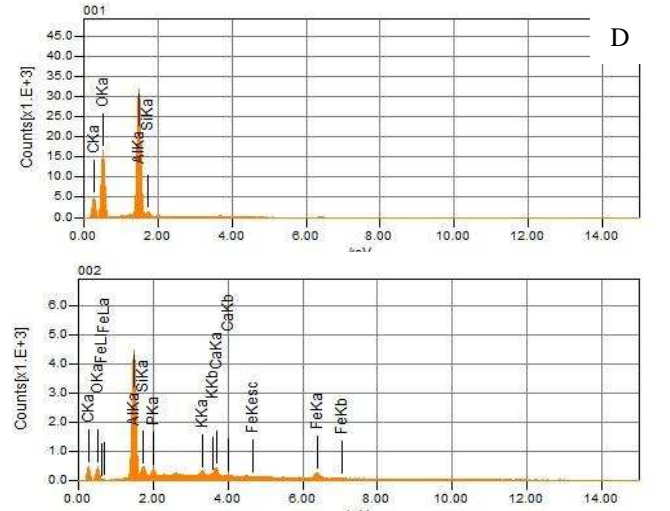
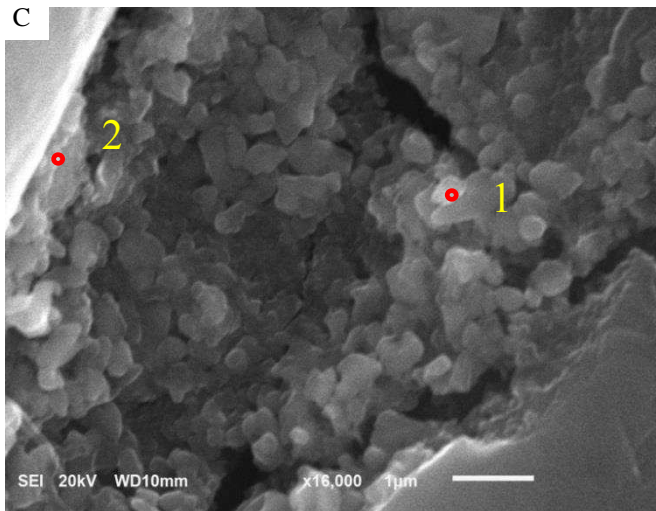
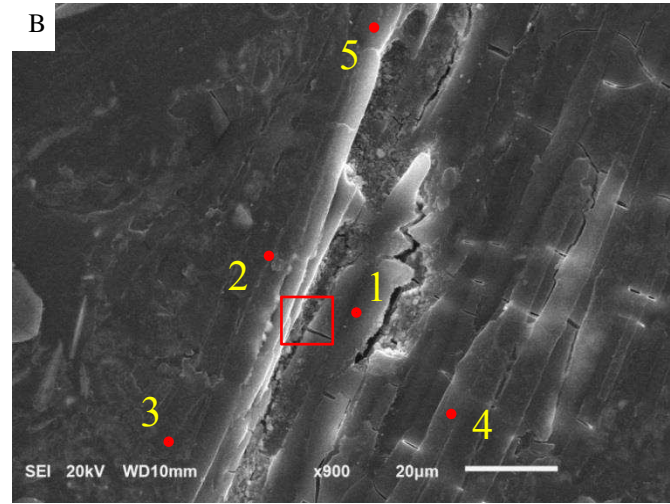
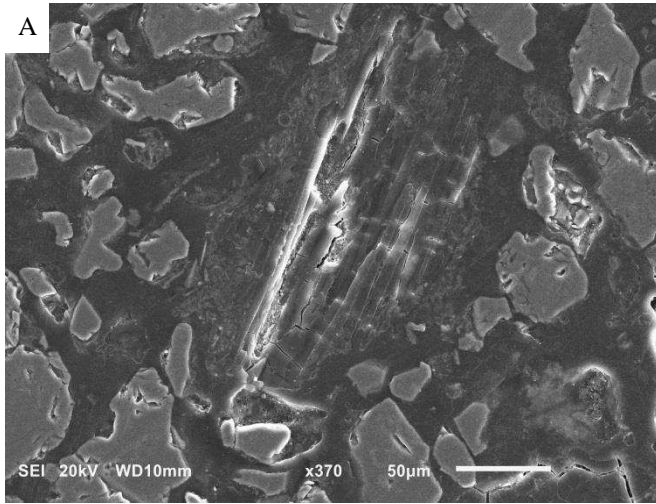


Figura suplementar 2 - MEV-EDS de fragment de osso em avançado estágio de alteração: A Imagem em elétrons secundários de grãos de quartzo e fração fina; B – Imagem de elétrons secundários e pontos de micro análise no fragment de osso resultados presents na tabela suplementar 3; C - Magnificação da area marcada na figura B; D – Espectros EDS 1 e 2 na Figura C. Note a predominância de Al e O no ponto de microanálise 1 e a presença de P, K and Ca no ponto 2.

Tabela suplementar 3 – Microanálises da figura suplementar 2 e figura suplementar 3

Imagem	Pointo	Elemento (% massa)								
		C	O	Al	Si	P	Cl	K	Ca	Fe
Figura suplementar 2 B	1	59,07	6,78	6,58	2,92	3,8	4,7	4,04	4,57	7,54
	2	75,78	21,28	1,32	0,93	-	-	-	-	0,69
	3	54,83	31,06	2,83	11,27	-	-	-	-	-
	4	75,58	20,81	1,81	-	0,54	-	-	0,36	0,89
	5	60,7	25,03	4,31	5	0,8	-	0,98	0,66	2,53
Figura suplementar 3 A	1	34,5	45,63	18,66	1,21	-	-	-	-	-
	2	41,19	17,16	24,36	3,23	2,26	-	1,83	2,85	7,11

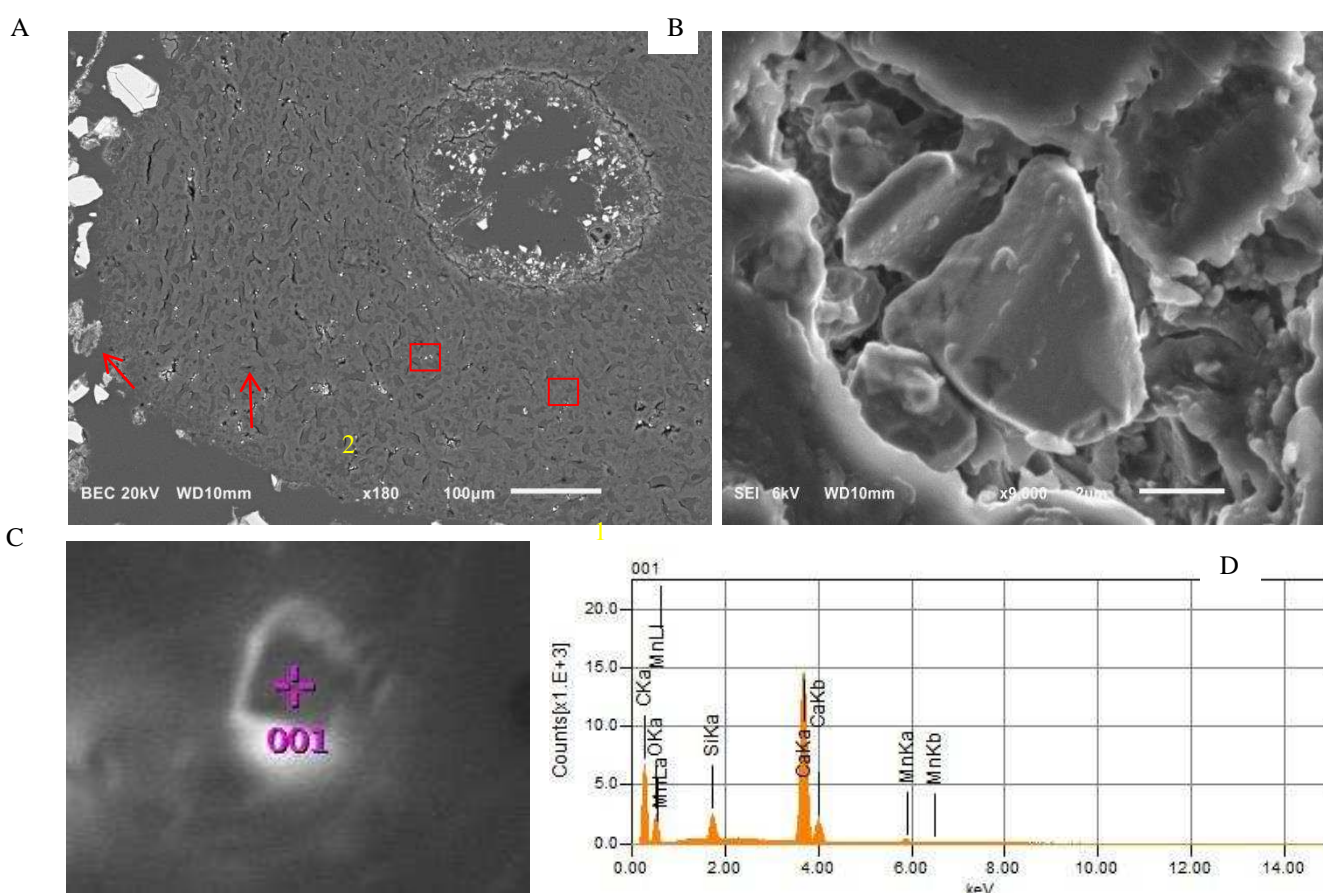


Figura suplementar 3 – Fragmento de tecido biológico queimado e calcita secundária pobremente cristalizada; A – Imagem de elétrons retroespalhado (Backscattered electrons image) no qual é possível observar graos de quartzo na periferia do tecido biológico bem como no interior do poro, As setas vermelhas indica as feições de carbonato de calcio. As caixas velhas 1 e 2 são observadas com detalhes nas figuras B e C respectivamente. (A mesma imagem da figura A pode ser observado nas figuras 7 D and 9 J); B – Imagem de elétrons secundários da caixa vermelha 1; C – Imagem de elétrons secundários da caixa vermelha 2 com magnificação de 2.000 X e 20 kV de aceleração, o ponto 001 indica a area de análise de EDS; D – Espectro de EDS do ponto 001 na figura C, observa-se a predominancia de Ca e O, o que sugere que a feição observada seja carbonato de calcio secundário.

CAPÍTULO III
ARTIGO 2
PEDOARQUEOLOGIA EM ABRIGO QUARTIZÍTICO, SÍTIO
BIBOCAS, OCUPAÇÃO HUMANA NO HOLOCENO TARDIO
NA BACIA DO SÃO FRANCISCO. ¹

1 – Artigo publicado em 2015 na revista Teoria e Sociedade (FAFICH - UFMG)

PEDOARQUEOLOGIA EM ABRIGO QUARTIZÍTICO, SÍTIO BIBOCAS, OCUPAÇÃO HUMANA NO HOLOCENO TARDIO NA BACIA DO SÃO FRANCISCO.

SOUSA, Daniel Vieira ¹; KER João, Carlos ¹; RODET, Maria, Jacqueline ²;
SCHAEFER, Carlos, Ernesto, R.G¹; TEIXEIRA, Wenceslau Geraldes ³

1 – Departamento de Solos Universidade Federal de Viçosa;

2 – Museu de História Natural da UFMG;

3 - EMBRAPA-Solos

RESUMO

O presente trabalho se concentra na região do norte de Minas Gerais na bacia do rio São Francisco, no município de Jequitaiá, sítio arqueológico Bibocas. O sítio Bibocas é um sítio em abrigo rochoso, estabelecido em quartzito com ocupação humana que remete a transição Pleistoceno/Holoceno a cerca de 10.500 anos antes do presente. Este trabalho tem o objetivo de estudar o processo de gênese do solo sob condições de influência antrópica, visando compreender a pedogênese ocorrida em abrigos quartzíticos e identificar possíveis marcadores pedoquímicos que possibilitem auxiliar na interpretação arqueológica. Os grupos humanos que utilizaram o abrigo a cerca de 10.500 anos AP em condições climáticas mais secas do que a atual, deixaram como marca de sua passagem indícios que apontam para atividades relacionadas a fogueiras. A cerca de 9.000 e 8.000 anos AP a utilização do abrigo por grupos pré-históricos é intensificada, o que é atestada tanto pelos numerosos artefatos quanto pelos valores de P, K, Ca e Susceptibilidade Magnética. O solo apresenta pouco desenvolvimento da pedogênese, que se expressa através de recobrimentos de argilas, quase-recobrimentos, feições pedológicas de preenchimentos. A atividade antrópica foi o que mais exerceu influência para o estabelecimento das características químicas do solo. Os elevados teores de P, K, Ca, COS e susceptibilidade magnética se mostraram bons indicadores de ocupação humana.

PALAVRA CHAVE

Geoarqueologia, Antropossolos, Solos Arqueológicos, Susceptibilidade Magnética

1 - INTRODUÇÃO

No Brasil a entrada inicial do Homem está relativamente bem documentada com evidências indiscutíveis na transição Pleistoceno-Holoceno, principalmente no Estado de Minas Gerais (Prous e Fogaça, 1999). O sítio Bibocas se destaca por representar um abrigo situado em quartzitos da borda oeste da paleocordilheira do Espinhaço, próximos de áreas calcárias mais ricas e secas da Depressão São-franciscana. O sítio revela início de ocupação desde 10.470 +/- 80 anos antes do presente (AP), que se prolonga até tempos sub-atuais (Rodet, 2010). As populações que ocuparam o Brasil central entre 12.000 a 8.000 anos AP foram as primeiras no uso do abrigo, que continuou sendo frequentado por populações garimpeiras dos séculos XIX e XX.

No Brasil existem poucos estudos pedoarqueológicos sistemáticos e os maiores números de pesquisas estão relacionados às Terras Pretas Antropogênicas (TPA's) ou Terras Pretas de Índio (TPI's) da região Amazônica, datadas por volta de 2.000 a 500 anos AP (Prous, 1992). São solos que apresentam elevados teores de Ca, P, Mg, Zn e Mn, elevados valores de pH e grande estoque de carbono orgânico do solo (COS) (Kern e Kampf, 1989; Kern e Costa, 1997; Woods e Mccann, 1999; Glaser et. al., 2001; Lima et. al., 2002, Schaefer et. al., 2004; Steiner et. al., 2007; Corrêa et. al., 2011; Fraser et. al., 2011; Schmidt et. al., 2014; Corrêa et. al., 2013; 2014), muitas delas sendo continuamente cultivada desde até os tempos atuais.

Já a região costeira do Brasil há solos desenvolvidos por populações, que ocuparam parte da costa brasileira por volta de 8.000 a 2.000 anos AP, conhecidos genericamente por “Sambaquis” ou “concheiros” (Prous, 1992; Gaspar, 2000; Villagran, 2010; Teixeira et. al., 2012; Correa et. al., 2013).

Em abrigos rochosos desenvolvidos de rochas calcárias ou quartzíticas, se encontram as ocupações humanas mais antigas no território brasileiro e, possivelmente, da América do Sul, a exemplo o sítio arqueológico do Grande Abrigo de Santana do Riacho (Prous, 1992). Entre os raros trabalhos de pedoarqueologia em ambientes de abrigo, destaca-se o estudo pioneiro de Vasconcelos et. al. (2013) em abrigos calcários no Parque Nacional do Peruaçu e Parque Estadual da Lapa Grande, do norte do Estado de Minas Gerais, embora existam estudos pioneiros nestes ambientes com o uso de métodos e técnicas geoarqueológicas como o de Araújo et. al. (2012, 2013) e Silva (2013).

Além de abrigos calcários clássicos, há sítios arqueológicos desenvolvidos em quartzito cujo ambiente de sedimentação em baixo pH dificulta a preservação de restos orgânicos, contudo são locais que possuem, potencialmente, os sítios mais antigos devido à baixa dissolução da rocha e maior preservação do abrigo.

A maior parte dos sítios arqueológicos brasileiros que se tem publicado até os dias atuais, situados entre 12.000 a 7.000 anos AP, se encontram na região de contato entre os calcários do Grupo Bambuí e os quartzitos do Super Grupo Espinhaço. A serra do Espinhaço é uma paleocordilheira edificada por orogenia no Mesoproterozóico e arrasada pela erosão pós-cretácea, que se estende de Minas Gerais até a Bahia (Ab'Saber, 2006).

A borda oeste da Serra do Espinhaço é formada por quartzito apresentando relevo acidentado e ruiforme recobertos por solos rasos e arenosos, em cujas escarpas nascem alguns dos formadores do rio São Francisco. Nas rochas do Grupo Bambuí os solos são mais desenvolvidos apresentando colorações vermelhas a vermelho amarela, com solos rasos nos maciços calcários com relevos ruiformes.

No norte do estado de Minas Gerais nos Flancos Oeste da Serra do Espinhaço, foi detectado por Rodet (2010) o sítio Bibocas, com ocupações Humanas datadas de 10.470 +/- 80 anos AP. O presente trabalho tem como objetivo estudar o processo de gênese do solo sob condições de influência antrópica, visando compreender a pedogênese ocorrida em abrigos quartzíticos e identificar possíveis marcadores pedoquímicos que possibilitem auxiliar na interpretação arqueológica.

2 - MATERIAL E MÉTODO

O sítio Bibocas, está localizado no município de Jequitaiá Minas Gerais (Figura 1), formando um abrigo amplo com cerca de 34 m de comprimento com 5 m de profundidade. Trata-se de um sítio sob quartzitos, que se desenvolve no sentido SE-NW, recebendo iluminação durante todo o dia, a montante de terraço fluvial, e o rio Bibocas encaixado no vale a algumas dezenas de metros abaixo do abrigo.

Este abrigo foi escolhido para a pesquisa por diversos fatores: é um dos raros abrigos que apresenta um pacote sedimentar espesso bem conservado (figura 2), correspondente a ocupações antigas; possui grande dimensão, o que propicia uma organização diferenciada do espaço, além de paredes pintadas, explicitando a frequência do abrigo por grupos pré-históricos. Em superfície, encontram-se

grande quantidade de material lascado (cristal de quartzo, seixos), representando, provavelmente uma mistura de vestígios deixados por ocupações pré-históricas e por garimpeiros. Segundo informações do proprietário do local, o garimpo era uma atividade comum na região nos anos 50 do último século.

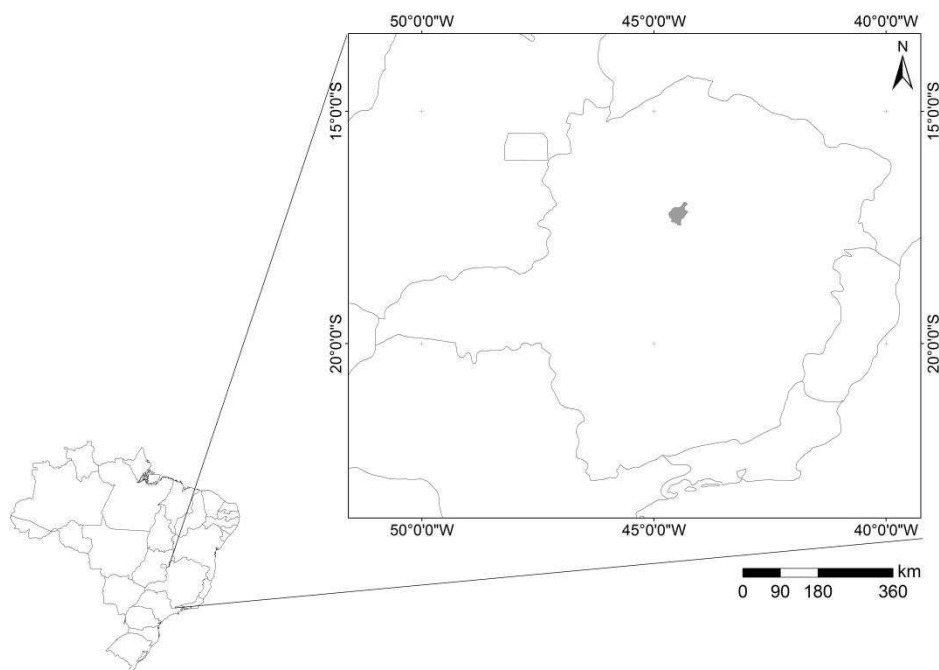


Figura 1 – Localização do município de Jequitaiá no Estado de Minas Gerais, Brasil.

O sítio arqueológico foi escavado utilizando o método da decapagem respeitando a estratigrafia natural. Os níveis IV e V foram subdivididos em níveis Superior, Médio e Inferior. As amostras de solo foram retiradas da parede do perfil em todos os níveis estratigráficos.

Foram coletadas amostras indeformadas para análises micromorfológicas dos seguintes níveis estratigráficos II (610 +/-30); III (1.170 +/- 30); IV médio; IV inferior; V médio (8.580 +/- 30); V inferior (9.560 +/- 30) e VI superior (10.470 +/- 70 anos AP) e VI médio e foram descritas de acordo Bullock et. al. (1985), seguindo também recomendações de Macphail & Goldberg (2010).

Para análises em microscopia eletrônica de varredura (MEV) com mapeamentos químicos e microanálises semi-quantitativas realizadas por EDS, as lâminas delgadas foram recobertas com carbono, objetivando uma superfície eletricamente condutora. As lâminas foram analisadas em microscópio eletrônico Jeol JSM – 6010LA com 20 kev de aceleração.

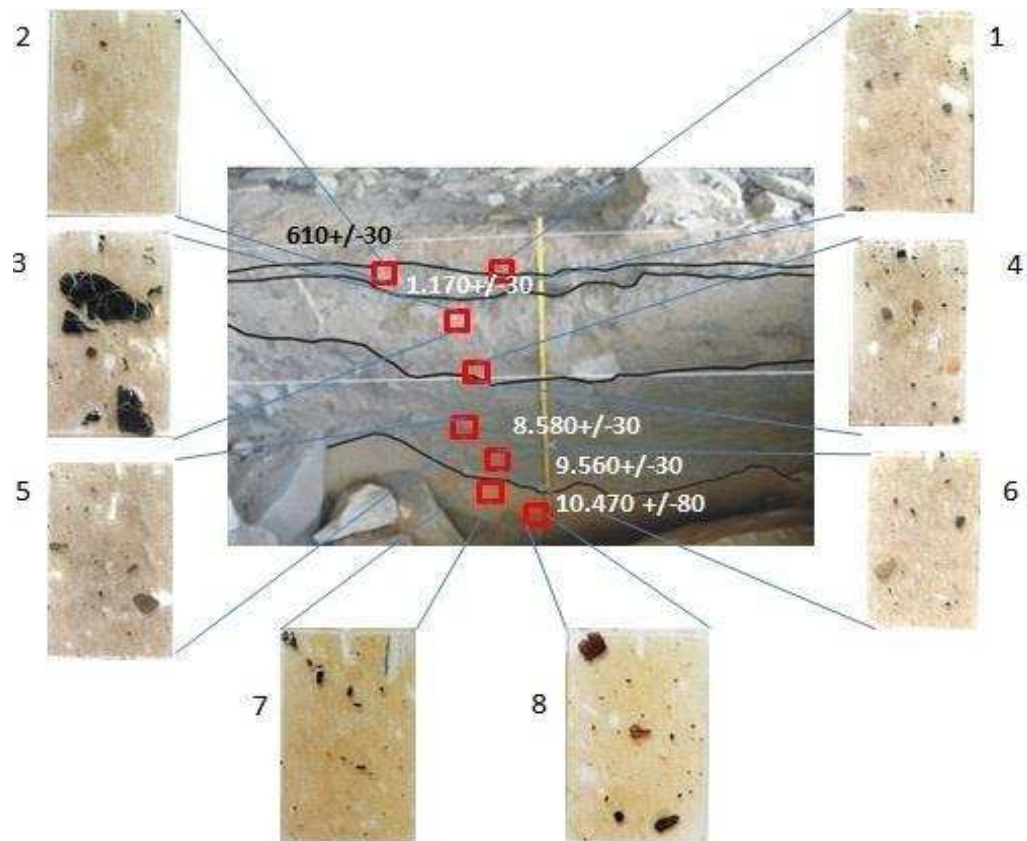


Figura 2 – Perfil estratigráfico do sítio arqueológico Bibocas, com 1,60 m de profundidade (foto modificada de MHN-UFMG 2010).

As amostras foram secas ao ar, destorroadas e passadas em peneira de 2 mm de abertura de malha, obtendo-se a terra fina seca ao ar (TFSA), que foi submetida a análises de acordo com os métodos descritos por EMBRAPA (2012) e constaram de: pH em água e em solução de KCl 1 mol L⁻¹ em suspensão solo/solução na proporção 1:2,5; cátions trocáveis (Ca²⁺ e Mg²⁺) extraídos por KCl 1 mol L⁻¹ e quantificados por espectrometria de absorção atômica; P, Na⁺ e K⁺ extraídos com a solução Mehlich-1 (H₂SO₄ 0,0125 mol L⁻¹ e HCl 0,05 mol L⁻¹), o P foi determinado em espectrômetro UV-VIS e o Na⁺ e K⁺ quantificados por fotometria de chama; Al³⁺ foi extraído em KCl 1 mol L⁻¹ e determinado por titulometria com NaOH; H + Al extraído por acetato de cálcio a 0,5 mol L⁻¹ a pH 7 e quantificados por titulometria com NaOH (0,025 mol L⁻¹). Foram extraídos os teores totais (HF; HClO₄, HNO₃) de Fe, Al, V, Mg, Mn, Ba, Zn, Cu, Cd, determinados por ICP-OES, o P-total e B foram dosados por espectrômetro UV-VIS, os teores totais de Ca foram determinados por espectrometria de absorção atômica, e os teores totais de K foram dosados por fotometria de chama (EMBRAPA, 2012). Para determinação dos teores totais foi

utilizado amostra controle NIST 2087. O carbono orgânico do solo foi quantificado por oxidação da matéria orgânica via úmida com $K_2Cr_2O_7$ 0,167 mol L⁻¹ em meio sulfúrico com aquecimento externo (Yeomans & Bremmer 1998). A suscetibilidade magnética foi determinada em aparelho KT-10R Plus S/C (Terraplus-Canadá) usando um volume de amostra necessária para preencher uma placa de petri com 1 cm de altura por 9 cm de diâmetro. As análises estatísticas de Correlação de Spearman e Componentes Principais (ACP) foram feitas utilizando o software Statistica 7.0. Para as análises de correlação testou-se a significância a 0,01; 0,05 e 0,1.

3 - RESULTADO

3.1 - ESTRATIGRAFIA E CULTURA MATERIAL

Na superfície do abrigo foram encontradas lascas de quartzo, percutores, seixos lascados, folhas, cascas de frutos e madeira. O solo apresenta estrutura em grão simples, desfazendo-se ao simples manuseio. O nível I apresenta as características da superfície, com material arqueológico composto de quartzo hialino lascado e cristal de quartzo inteiro. O nível II possui fragmentos de raízes, carvões esparsos. Além do carvão, o uso do fogo é indicado pela presença de pequenos carvões, ossos e conchas calcinadas.

No nível III constataram-se resíduos de fogueiras, com destaque para presença de fragmentos de ossos e conchas calcinadas. No contato dos níveis III/IV o solo tem coloração mais escura devida à presença de carvões. No nível IV Superior o material arqueológico se torna escasso (Tabela 1), ninhos de vespas são comuns neste nível. O nível IV médio e IV Inferior apresentam poucas lascas de quartzo, quartzito, calcedônia, fragmentos de pigmentos, coquinhos e sementes queimadas. Apresentam também manchas escuras e arredondadas no solo, que podem representar estruturas de sustentação (postes). O material arqueológico aumenta consideravelmente no contato dos níveis IV/V onde aparecem muitas lascas.

No nível V superior há aumento do material lítico, com destaque para a presença de fragmentos de pigmento de forma generalizada. No nível V médio, datado de 8.589 +/- 30 anos AP, materiais arqueológicos são encontrados em abundância (Tabela 1). Observou um núcleo de sílexito, pigmentos, além de quartzo leitoso e fragmentos de sílexito.

Tabela 1 – Classificação dos artefatos líticos encontrados nos níveis pré-históricos da escavação central – 6 m²

Nível	Prof.	Lascas	Núcleo	Instrumentos	Fragmentos térmicos	Cassons	Fragmentos de lascas	Indeterminados	Total
	--cm--	-----Quantidade-----							
IV Sup ¹ .	21-24	3	0	0	3	0	0	2	8
IV Méd ² .	24-31	6	0	0	6	1	2	1	16
IV Inf ³ .	31-39	5	0	0	11	0	5	0	21
IV/V ⁴	39-40	24	0	0					24
V Méd.	40-63	104	1	3	97	17	18	42	282
V Inf e Inf A.	63-131	113	2	1	18	27	14	15	190
VI sup.	131-145	1		1				1	3

1 -Superior, 2 – Médio, 3 – Inferior, 4 – contato entre os níveis IV e V

No nível V Inferior datado de 9.560 +/- 50 anos AP, as lascas de quartzo e de quartzito aumentam e as de silexito diminuem. Ocorre instrumento unifacial plano-convexo de quartzo, uma bigorna e um instrumento retocado. Aparece restos de pigmento aparentemente raspado, e uma peça lítica com crosta de tinta vermelha. No início do nível VI superior, datado de 10.470 +/- 80 anos AP, foi encontrado um instrumento plano-convexo em quartzito, bloco com marcas de percussão e lascas de retoque em quartzo hialino. Na base deste nível, o material arqueológico diminui drasticamente, tornando difícil caracterizar alguma ocupação. Abaixo deste nível foi encontrado o substrato rochoso.

3.2 - CARACTERÍSTICAS FÍSICAS/MORFOLÓGICAS E PROPRIEDADES MAGNÉTICAS

Os níveis estratigráficos não apresentam grande diferenciação na cor, todos expressam o matiz 10 YR (seco) alterando apenas o croma e o valor (Tabela 2). A consistência (seca) do solo apresenta-se muito friável e rapidamente se desfaz ao simples manuseio. O material tem estrutura de grãos simples, com aparência pulverulenta, no jargão arqueológico (Vasconcelos et. al., 2013). Em alguns níveis há ligeira expressão de pedalidade, com material apresentando estrutura granular pequena, supostamente pedobiológica. No nível IV superior o material de aparência pulverulenta se mistura ao material granular, aparecendo raízes muito finas (capilares) e muitos ninhos de vespas. O nível VI superior apresentou a cor mais

amarelada e cromada de todo o perfil (Tabela 2).

Tabela 2 – Características físicas, morfológicas e susceptibilidade magnética.

Nível	Prof.	Areia		Silte	Argila	Classe textural	Cor	Estrutura	¹⁴ C ⁶	X ³
		Grossa	Fina							
---cm---		-----dag/kg-----				---Seca---		-----BP-----		(10 ⁻³ SI) ²
Superfície	0	27	54	5	14	Fr.Ar. ¹	10 YR 4/4	Grão S.		
I	0-3	40	41	7	12	Fr.Ar.	10 YR 4/4	Grão S ⁴		17,667
II	3-8	30	47	9	14	Fr.Ar.	10 YR ¾	Gr. Fr.	610 +/- 30	15,133
III	8-10	41	35	11	13	Fr.Ar.	10 YR 5/4	Grão S	1.170 +/- 30	18,133
III/IV	10-21	38	40	10	12	Fr.Ar.	10 YR 6/4	Grão S		15,967
IV Superior	21-24	38	40	6	16	Fr.Ar.	10 YR 6/4	Grão S; Gr.		14,467
IV Médio	24-31	36	40	10	14	Fr.Ar.	10 YR 6/4	Grão S; Gr. P.Fr.		17,733
IV Inferior	31-39	35	42	8	15	Fr.Ar.	10 YR 6/4	Grão S; Gr. P. Fr. ⁵		15,3
IV/ V	39-40	34	43	9	14	Fr.Ar.	10 YR 5/3	Grão S.		15,033
V Médio	40-63	27	50	9	14	Fr.Ar.	10 YR 4/3	Grão S.	8.580 +/- 50	13,167
V Inferior	63-115	28	50	8	14	Fr.Ar.	10 YR 3/3	Grão S.	9.560 +/- 50	10,967
V inferior A	115-131	30	50	6	14	Fr.Ar.	10 YR 3/3	Grão S.		16,667
VI Superior	131-145	29	49	7	15	Fr.Ar.	10 YR 4/6	Grão S. Gr. P. Fr.	10.470 +/- 80	12,5

1 – Franco Arenoso; 2 – Adimensional de acordo com o Sistema Internacional de Unidades; 3 – Susceptibilidade magnética; 4 – Grão Simples; 5 Granular pequena fraca; 6 – amostras datadas por Rodet, (2010).

Em todos os níveis há predomínio da fração areia, sendo os níveis enquadrados na classe textural franco-arenosa, assemelhando-se com o que foi descrito por Vasconcelos et. al. (2013) Araújo et. al. (2012, 2013) e Silva (2013). Percebe-se que as frações são homogêneas ao longo do perfil, havendo maior variação na fração areia grossa, sem evidenciar argiluviação ou aportes eólicos. A proporção de argila apresenta variações muito pequenas, apesar de homogênea na maior parte do perfil. Na fração areia grossa encontram-se fragmentos de carvões, ossos e conchas calcinadas, quartzo hialino e pequenos nódulos ferruginosos com forte atração magnética, encontrados principalmente no nível III e contato entre os níveis III/IV.

3.3 - CARACTERÍSTICAS QUÍMICAS

O material de solo é distrófico em todo o perfil (Tabela 3), em que somente a superfície e a camada I são eutróficas, que diferem dos resultados encontrados por Lima et. al. (2002), Corrêa et. al. (2011) e Vasconcelos et. al. (2013). As camadas

estratigráficas I, II e III foram as que tiveram os maiores valores de V %; a partir do nível V observa-se que os valores decrescem conforme diminuem as evidências de artefatos (Tabelas 1 e 3). Os resultados são consistentes com a natureza antrópica do material do abrigo.

Os valores de bases; cátions trocáveis mostram tendência de diminuição com a profundidade, embora haja pequenas variações ao longo do perfil (Tabelas 3, 4 e 5). O teor mínimo de K^+ foi encontrado no nível VI superior ($0,46 \text{ cmol}_c/\text{dm}^3$) e máximo no nível II ($0,91 \text{ cmol}_c/\text{dm}^3$). O carbono orgânico do solo variou entre $0,95 \text{ dag kg}^{-1}$ e $3,9 \text{ dag kg}^{-1}$, nos níveis V Médio e II, respectivamente, valores mais elevados do que os encontrados por CODEVASF (1977) que relata para solos não antrópicos de textura média da região teores de K^+ entre $0,32$ e $0,02 \text{ cmol}_c/\text{dm}^3$ e carbono orgânico do solo (COS) entre $0,22$ e $1,5 \text{ dag kg}^{-1}$. Os valores de P, Cu, Zn, (Melhich-I, tabela 4), embora muito menores do que identificados por outros autores em solos arqueológicos (Lima et. al., 2002, Schaefer et. al., 2004; Corrêa et. al., 2011; Vasconcelos et. al., 2013), são até 40 vezes superiores aos solos não antrópicos de textura média da região na qual o sítio se encontra (CODEVASF, 1977).

Tabela 3 – Características de químicas das amostras do sítio Bibocas II

Nível	Prof.	pH		Complexo sortivo										COS ⁶	
		H ₂ O	KCl	K ⁺	Na ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Al ³⁺	H+Al	CTCe ¹	T ²	SB ³	V ⁴		m ⁵
---cm---		-----cmol _c /dm ³ -----												-----%-----	dag/kg
Superfície	--	4,57	3,55	1,67	0,62	0,67	0,36	0,08	0,84	3,40	4,24	3,32	76,24	10,37	2,65
I	0-3	4,19	3,45	0,77	0,27	0,38	0,16	0,14	1	1,71	2,71	1,57	56,48	23,10	1,47
II	3-8	4,54	3,49	0,91	0,68	0,44	0,15	0,14	2,6	2,32	4,38	2,18	42,13	20,58	3,9
III	8-10	4,57	3,51	0,63	0,31	0,51	0,15	0,15	2,03	1,75	3,78	1,60	38,82	23,92	3,67
III/ IV	10-21	4,31	3,69	0,64	0,15	0,47	0,16	0,1	1,72	1,51	3,24	1,42	42,31	16,74	1,53
IV Superior	21-24	3,95	3,59	0,57	0,31	0,41	0,16	0,13	1,76	1,58	3,34	1,45	39,34	21,24	1,57
IV Médio	24-31	4,25	3,69	0,71	0,57	0,35	0,16	0,14	2,02	1,93	3,95	1,79	37,72	21,50	1,17
IV Inferior	31-39	4,48	3,68	0,63	0,18	0,36	0,15	0,14	2,02	1,46	3,48	1,31	35,91	25,39	1,18
IV/ V	39-40	4,44	3,71	0,57	0,14	0,24	0,1	0,13	1,71	1,19	2,89	1,05	34,88	26,33	1,17
V Médio	40-63	4,52	3,82	0,55	0,24	0,36	0,15	0,12	1,66	1,41	3,07	1,29	38,81	21,23	0,95
V Inferior	63-115	4,74	3,95	0,52	0,25	0,26	0,1	0,09	1,49	1,23	2,71	1,14	37,36	16,71	1,16
V inferior A	115-131	4,63	3,88	0,55	0,17	0,25	0,1	0,11	1,73	1,19	2,92	1,08	34,29	21,89	1,02
VI Superior	131-145	4,13	3,77	0,46	0,54	0,24	0,11	0,12	1,64	1,47	3,11	1,35	33,23	20,79	1,02

1 - CTCe – Capacidade de troca catiônica efetiva; 2 - T – Capacidade de troca catiônica a pH 7; SB – Soma de Bases; V – Saturação por bases; m – Saturação por alumínio; COS – Carbono orgânico do solo.

Os óxidos de Fe e Al (tabela 5) foram os elementos que apresentaram as maiores concentrações ao longo do perfil sendo o contato entre os níveis IV e V os

que apresentaram os maiores teores. Dentre os elementos traço, o de maior concentração foi o Bário, com o teor máximo de 206 mg kg⁻¹ no nível II.

Tabela 4 – Nutrientes disponíveis extraídos com Melhich-I do solo do sítio arqueológico Bibocas II, região Norte de Minas Gerais.

Nível	Prof. ---cm---	Nutrientes disponíveis				
		Cu	Mn	Fe	Zn	P
		-----mg dm ⁻³ -----				
Superfície	--	1,16	65,75	93,05	2,53	13,38
I	0-3	1,14	51,51	87,11	1,23	16,41
II	3-8	1,13	70,33	49,86	2,41	40,46
III	8-10	0,85	84,93	54,13	2,53	31,5
III / IV	10-21	0,89	61,28	26,69	2,23	47,89
IV Superior	21-24	2,53	39,3	53,3	0,46	10,99
IV Médio	24-31	1,08	34,91	39,22	0,45	10,21
IV Inferior	31-39	1,16	37,62	50,71	0,32	5,42
IV / V	39-40	1,45	45,17	32,44	0,47	3,62
V Médio	40-63	1,49	54,16	32,77	0,49	1,77
V iInferior	63-115	1,24	52,72	32,67	0,53	12,02
V Inferior A	115-131	1,21	36,36	32,46	0,35	8,61
VI Superior	131-145	1,32	37,26	31,34	0,45	8,72

Tabela 5 – Teores totais de elementos químicos determinados na TFSA por ataque total

Nível	Prof. ---cm---	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	K ₂ O	CaO	P ₂ O ₅	MnO	MgO	Cu	Zn	V ₂ O ₃	Ba
		-----g/kg-----										
		-----mg/kg-----										
Supf.	0	24,1	42,92	4360,5	1022,8	293,95	861,79	40,24	9,46	37,1	51,78	117,1
I	0-3	50,06	58,76	756,36	324,68	407,96	1079,86	45,30	12,1	58,50	155,2	179,33
II	3-8	64,85	44,48	818,33	418,17	482,33	1125,85	49,04	9,13	51,01	117,12	206,02
III	8-10	49,91	51,57	666,21	503,75	581,42	830,32	32,92	17,47	58,71	127,07	168,09
III/ IV	10-21	64,95	57,37	816,54	324,01	545,64	814,76	36,45	10,01	50,09	174,65	165,64
IV Sup.	21-24	62,12	60,83	835,98	300,57	361,89	701,79	32,77	11,27	51,66	143,15	151,13
IV Méd.	24-31	76,31	52,61	959,34	266,91	382,47	776,46	34,01	11,79	39,61	216,36	223,55
IV Inf.	31-39	82,84	52,91	917,27	275,8	345,39	850,3	35,47	14,09	59,69	214,97	178,8
IV / V	39-40	77,04	63,5 6	916,98	480,67	317,24	988,96	46,19	15,65	61,17	213,76	186,62
V Méd	40-63	59,35	58,28	804,83	288,91	217,82	809,64	37,81	11,44	56,5	121,93	131,8
V Inf.	63-115	43,56	38,61	636,66	555,59	303,35	651,75	30,44	13,94	46,19	71,1	108,98
V inf. A	115-131	37,64	35,81	500,76	373,42	261,31	600,49	28,04	LD2	36,77	59,23	101,06
VI Sup.	131-145	42,5	40,24	550,29	275, 9	259,37	444,85	24,46	<LD	43,75	104,83	93,77
NIST		3,87	6,2	2,219	2,7	--	--	--			9,46	

Supf – Superfície; Sup. – Superior; Méd – Médio; Inf. – Inferior; 1 - LD 0,02 mg/kg; 2 - LD 4,72 mg/kg; 3 – Amostra certificada NIST Buffalo River Fe = 3,97 dag/kg; Al = 6,1 dag/kg; K = 2,1 dag/kg; Ca, 2,64 dag/kg; V = 94,6 mg/kg;

3.4 - ANÁLISES ESTATÍSTICAS

A análise de correlação de spearman entre os nutrientes disponíveis, carbono orgânico e susceptibilidade magnética, indicam que as variáveis que apresentam melhores correlações são: P Mehlich-I (P-M1), Fe-M1, Zn-M1, K^+ , Ca^{2+} e COS (Tabela suplementar 1).

A análise de componentes principais (ACP) (Figura 3) usando como variáveis: Fe_2O_3 , Al_2O_3 , V_2O_5 , P_2O_5 , MnO, Ba, COS, Zn-M1, X, Ca^{2+} , K^+ , P-M1, revela dois fatores que explicam 70,58 % da variabilidade dos dados. Percebe-se clara divisão entre as variáveis que influenciam a fertilidade do solo no fator 2 e argilas e óxidos metálicos no fator 1. As variáveis que exercem mais influência para a definição do fator 1 são: COS, K_2O , CaO, Zn-M1, K^+ e Ca^{2+} . As variáveis que exerceram mais influência para a definição do fator 2 são Fe_2O_3 , Al_2O_3 , V_2O_5 . As variáveis P-M1 e P_2O_5 se correlacionam com ambos os fatores.

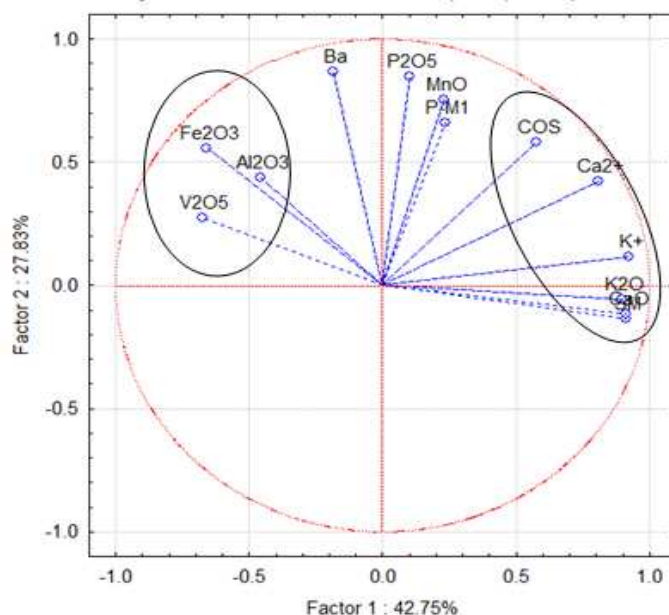


Figura 3 – Análise de Componentes Principais (PCA) – Fator 1 Fogueiras e atividades alimentares; Fator 2 – Colúvios

3.5 - ANÁLISES MICROMORFOLÓGICAS

A maior presença da fração fina e quartzo arredondado bem selecionado na lâmina 8 em relação a lâmina 7 (ambas do nível VI a 10.470 +/-80 anos AP, Figuras 4 O, P) sugerem variações no aporte de material de origem alóctone para dentro do abrigo. Neste nível a microestrutura se expressa como grãos com películas e

distribuição relativa mênica-quitônica. Na lâmina 7 há revestimentos de argilas, quase-revestimentos e preenchimentos soltos contínuos e descontínuos (Figuras 4 M,N,O,P). A figura 5 permite observar que a fração fina é caracterizada por óxidos de Si, Al e Fe, evidenciando a matriz caulinitica e oxidica, características comuns a todas as camadas.

No nível V inferior e V médio (lâminas 6 e 5) há aumento de carvões e nódulos de Fe na fração grossa (Figuras 4 L, M) também são encontrados possíveis microlasclas (Figura 4 J) e remanescentes de tecido vegetal silicoso. A microestrutura se expressa predominantemente como grãos com películas havendo também em alguns preenchimentos soltos contínuos (Figura 4 K). Há alguns micro-agregados granulares de fraca pedalidade e com microfragmentos de carvão em seu interior (Figura 4 I) compostos por materiais orgânicos, e matriz predominantemente composta de caulinita e óxidos de Fe (hematita e/ou goethita) (Figuras 5 A, B, C, D). Na fração fina há aumento considerável de material orgânico, junto aos óxidos de Al e Fe.

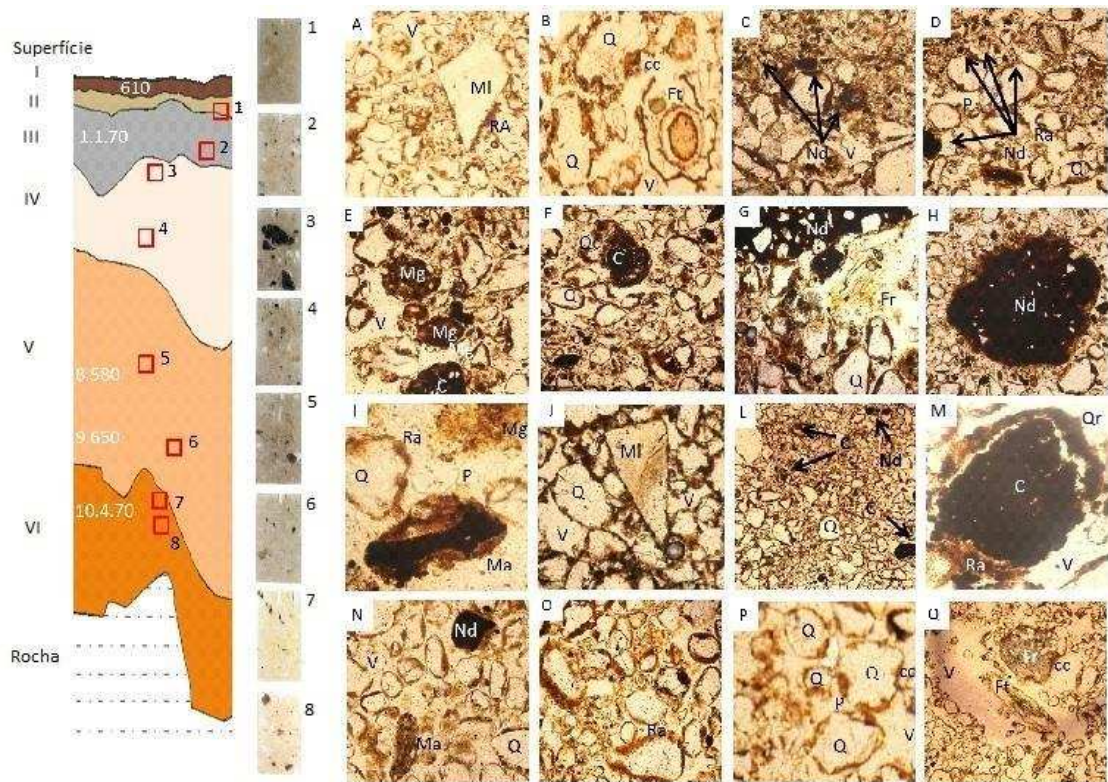


Figura 4 – Representação do corte estratigráfico e locais de coleta. I a VI - níveis estratigráficos; 1 a 8 - amostras indeformadas; A e B Lâmina 1; C e D Lâmina 2; E, F Lâmina 3; G, H Lâmina 4; I, J Lâmina 5; L, M Lâmina 6; N, O Lâmina 7 P, Q Lâmina 8; C – Carvão; Ra – Recobrimento de argila; Qr – Quase- revestimentos; P – Poros; Q – Quartzo; Mg – Microagregado granular; Ma – Microagregado alongado; Nd – Nódulos; Ft– Fragmento de tecido vegetal; Fl – fragmento de microlasca; P – Pontes. Desenho da estratigrafia feito por Déborah Duarte Talin e Luiz Felipe de Bazzi, retirado de Rodet 2010.

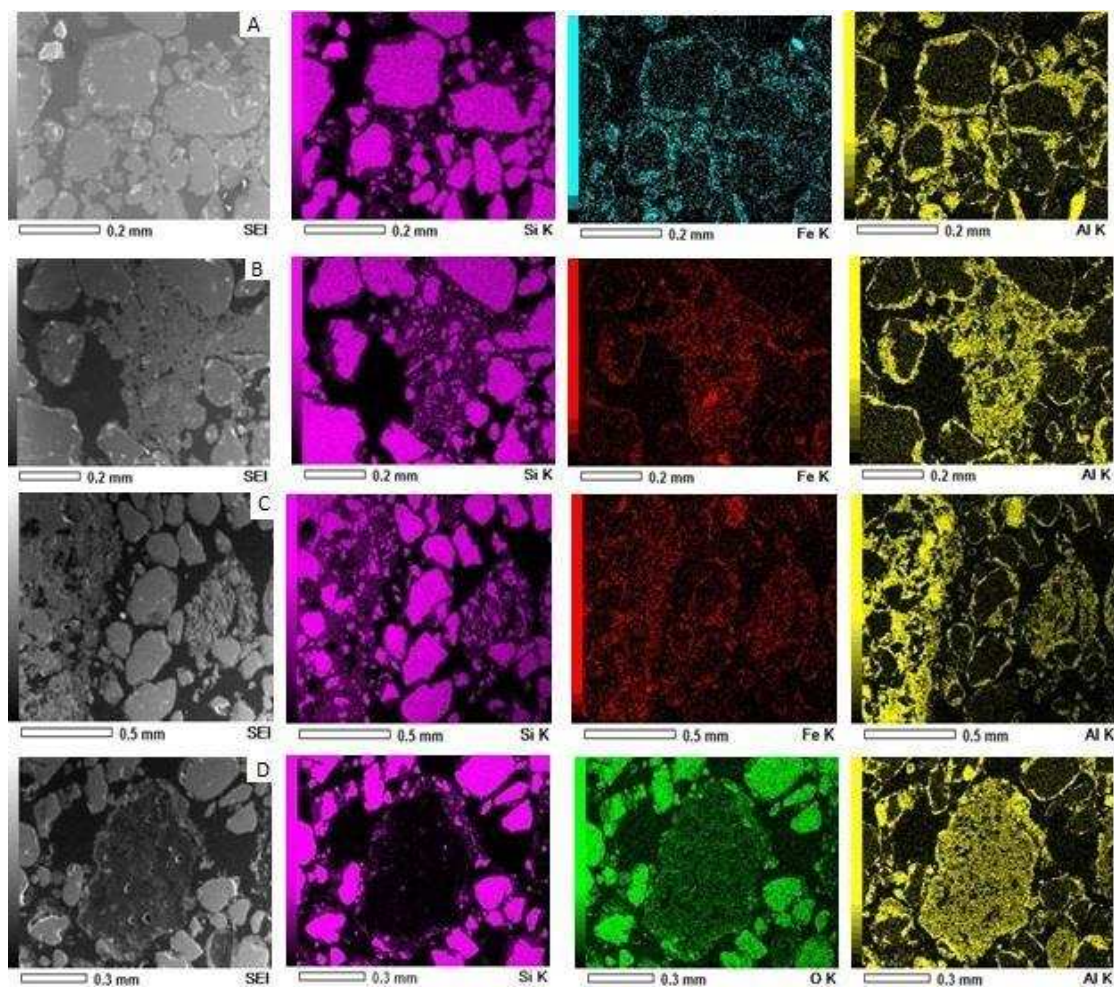


Figura 5 –Microscopia Eletrônica de Varredura com mapeamento químico por EDS de feições encontradas em lâminas delgadas. A – Quartzo rolado com recobrimento de argila e pontes de composição caulínica e óxidos de Fe, evidenciado pelos mapas do Si , Fe e ; B – Grãos de quartzo arredondados e matriz fina de composição caulínica e óxidos de Fe, Mapas do Si, Fe, Al; C - Microagregado e grãos de Quartzo arredondados e matriz fina composta de Si, Al, e Fe; D – Fragmento de carvão com recobrimento de argila de composição Caulínica e impregnado com Al.

Nos níveis IV inferior, médio, superior (8.560 anos AP à 1.170 anos AP), o sítio foi utilizado para lascamento, fogueiras e atividade pictórica. Na fração grossa aumenta-se a quantidade de fitólitos, nódulos (típicos e nucleicos) e também são encontrados muitos carvões além de resíduo de tecido vegetal (figuras 4 E, F, G, H). Há uma pequena variação na microestrutura que se expressa como estrutura de grãos interligados com pontes em alguns preenchimentos, com alguns microagregados granulares com pedalidade bem desenvolvida.

O nível III, datado por ^{14}C entre 1.170 e 610 anos AP representa uma grande fogueira no sítio, responsável por originar extensa lente de material orgânico em alguns locais apresenta orientação horizontal. A maior parte do material grosso é quartzo rolado bem selecionado e carvões e nódulos de Fe com ou quase-

revestimentos (Figura 4 A, B, C, D). Os preenchimentos são soltos contínuos e soltos descontínuos e microestrutura predominante de grãos com películas (Figura 4 C, D).

4 - DISCUSSÕES

O solo apresenta estrutura de grão simples e aparência predominantemente pulverulenta, o que é atribuído a própria natureza do material, com pouca argila com o máximo de 16 % no nível IV superior, e também a influência da incipiente atividade biológica e poucos ciclos de umedecimento secagem, em concordância com Vasconcelos et. al. (2013). Em alguns níveis e com maior bioturbação, há incipiente desenvolvimento da pedalidade, expressando-se como estruturas pequenas granulares e fracas o que sugere a influência da atividade biológica no desenvolvimento da estrutura (Figuras 6 A, B, C).

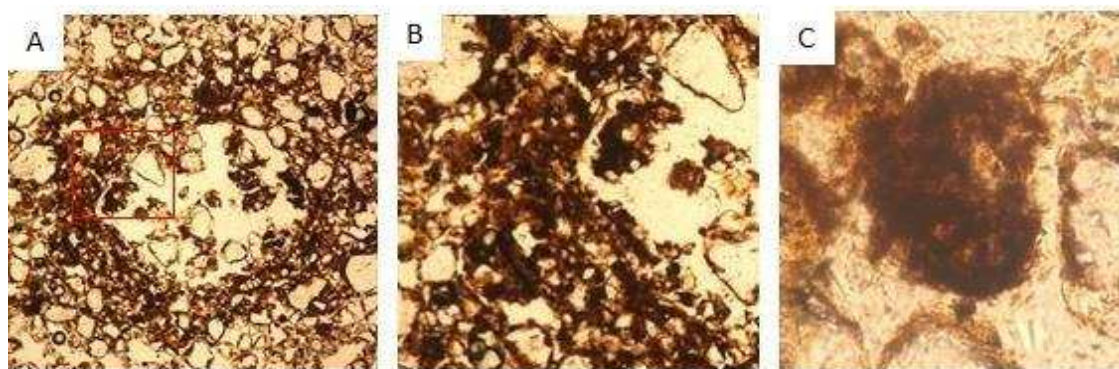


Figura 6 – Lâmina delgada no nível III A – Bioporo com maior estruturação em sua borda.; B – detalhe da área marcada na figura A, evidenciando microestruturação microgranular; C – Microagregado composto com óxidos e material orgânico.

O desenvolvimento da microestrutura do solo é atribuída a interação entre a fração grossa (grãos de quartzo, carvões, nódulos, remanescente de tecido vegetal, figuras 7 A e B) e os óxidos de Al e Fe que compõe a fração fina (tabela 6) formando revestimentos de argilas (Figura 5 e 7 e Tabela 6) e microestrutura em de grãos com películas (Figura 4 P e 7).

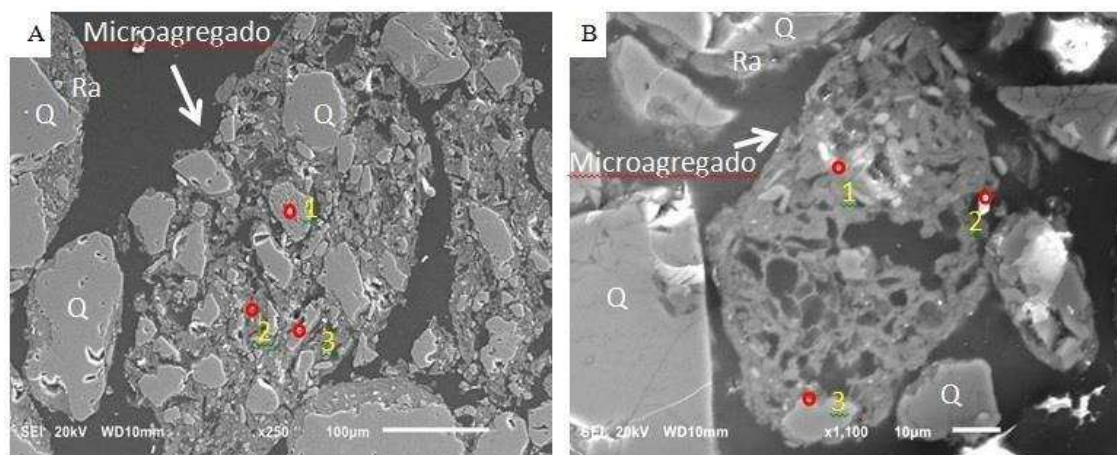


Figura 7 – Microscopia Eletrônica de Varredura de microagregados presentes em lâminas delgadas do nível III. Q – Quartzo; Ra – Revestimentos de argila. Números 1, 2 e 3 são pontos de microanálises em EDS.

Tabela 6 – Microquímica dos microagregados da figura 7.

Amostra	Ponto	Unidade	Elemento									
			C	O	Al	Si	P	Cl	K	Ti	Mn	Fe
1	1	mass%	30,29	36,82	9,95	9,91	0,4	0,35	1,19	0,31	3,59	7,18
		Atom%	43,49	39,69	6,36	6,09	0,22	0,17	0,53	0,11	1,13	2,22
	2	mass%	55,71	23,01	2,36	2,66	nd	0,3	0,57	0,4	nd	14,99
		Atom%	70,73	21,93	1,33	1,44	nd	0,13	0,22	0,13	nd	4,09
	3	mass%	14,58	46,46	0,6	nd	nd	nd	nd	nd	nd	1,37
		Atom%	22,14	52,98	0,4	24,03	nd	nd	nd	nd	nd	0,45
2	1	mass%	30,29	36,82	9,95	9,91	0,4	0,35	1,19	0,31	3,59	7,18
		Atom%	43,49	39,69	6,36	6,09	0,22	0,17	0,53	0,11	1,13	2,22
	2	mass%	55,71	23,01	2,36	2,66	nd	0,3	0,57	0,4	nd	14,99
		Atom%	70,73	21,93	1,33	1,44	nd	0,13	0,22	0,13	nd	4,09
	3	mass%	14,58	46,46	0,6	36,99	nd	nd	nd	nd	nd	1,37
		Atom%	22,14	52,98	0,4	24,03	nd	nd	nd	nd	nd	0,45

A participação do material orgânico se mostra muito importante na fração fina para a estrutura do solo, como pode ser observado na figura 7 e tabela 6. Grande parte dos quase-revestimentos e das microestruturas em películas com pontes (Figura 4 C, G, M, J) e microestruturas granulares e alongadas indicam que são ricas em compostos orgânicos (Figura 7 A ponto 2; 7 B ponto 1 e 2; Figuras 8 A, B, C, D). A atuação do material orgânico para o desenvolvimento da estrutura do solo é devido a cargas elétricas originadas em bordas quebradas, a presença de grupos funcionais bem como pela elevada superfície específica. A contribuição do material pirolisado para a fração fina pode ser observado, em algumas partículas de microcarvões e material orgânico particulado (Figuras 8 A, B, C, D)

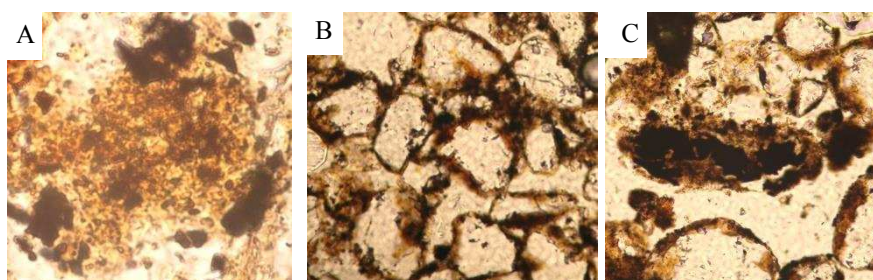


Figura 8 – A - Microagregado composto por material orgânico e óxidos; B - Grãos de Quartzo com clay coatings e material fino de origem orgânica, presença de material orgânico em clay coating e pontes; C - Microcarvões no interior de microagregado alongado

As atividades antrópicas que exerceram mais influência para as definições das características químicas do solo do sítio Bibocas II estão relacionadas às fogueiras e atividades alimentares (fator 1 da ACP figura 3). O incremento de material colúvio-aluvionar e presença de material para preparação de pigmento também foi preponderante, pois levou a acumulação de óxidos de Al, Fe e V (fator 2 da ACP, figura 3 e figura 5) e definiu algumas características como presença de quartzo bem selecionado e arredondado (Figuras 4 N, O, P, Q), o que indica a contribuição de material colúvio-aluvionar. É importante observar que o nível VI superior possui ligeiro incremento de argila, se comparado com o nível V, e maiores teores de óxidos de Al e Fe (tabela 5), o que corrobora a hipótese da participação de material colúvio para a constituição deste nível estratigráfico.

As primeiras populações que fizeram uso constante do abrigo chegaram durante a transição do Pleistoceno para o Holoceno (10.470 +/- 80 anos AP). Nesta época a condição climática deveria ser mais seca e mais fria do que o atual, além de pouca estabilidade, devido à transição para as condições climáticas atuais (Ledru, 1993). Os eventos de chuvas que ocorriam no norte de Minas Gerais ainda eram concentrados, ocasionando eventos com maior poder erosivo, responsáveis pelos sedimentos colúvionares dentro do abrigo, elevando os teores de óxidos de Fe, Al e V (tabela 5), ocasionando também um incremento nos teores de argila do nível VI inferior (10.470 +/- 80 anos) ao nível subjacente (V inferior 9.560 +/- 50 anos AP) (tabela 2).

O uso do fogo frequente no abrigo é indicado pelos maiores teores de carbono orgânico, fósforo, cálcio, potássio e susceptibilidade magnética (tabela 3, 4 e 6), concordando com Tite e Mullins et. al. (1971), Gibson (1986), Lima et. al. (2002), Marwick (2005), Macphail e Crowther (2007), Tsatskin e Zaidner (2013) Milek e

Roberts (2013), Vasconcelos et. al. (2013) e, provavelmente, através de um processo de carbonização, levou o acúmulo de P assim como de K^+ , Ca^{2+} e COS o que é indicado pela correlação de spearman significativa com a susceptibilidade magnética (Tabela suplementar 1).

A fonte de P possivelmente está relacionada aos restos alimentares e a mineralização de material orgânico, assim como constatado também por Goldberg e Nathan (1975), Eidt (1977) e Corrêa et al. (2011 e 2013) o que é indicado pela alta correlação significativa entre O P-M1 e Ca^{2+} , concordando com dados de (Lima et. al. 2002) assim como pela correlação significativa com o Zn-M1 (Tabela suplementar 1), sugerindo a substituição do Zn pelo Ca na apatita. Microanálises realizadas em MEV-EDS (figuras 8 e 9, tabelas 5 e 6) indicam que o P carbonizado em fogueiras se encontra associados à microcarvões, evidenciando a contribuição de carbono pirolisado (*biochar*) para a melhoria da fertilidade do solo (Liang et. al. 2006), existindo também alguma associação à fração fina de microagregados, no então, sem haver uma matriz eminentemente fosfática. Ligação de P ao *biochar* explica a correlação de Spearman significativa (p-valor de 0,01) entre P (Melhich-1) e P_2O_5 com COS (Tabela suplementar 1).

O Ca assim como o K tem sua origem relacionada às cinzas de restos vegetais o que é indicado pela correlação significativa com o COS e Susceptibilidade Magnética (Tabela suplementar 1). Os teores elevados de K não são comuns em outros horizontes de solos antrópicos estudados no Brasil (Lima et al., 2002; Schaefer, 2004; Teixeira et al., 2012), este fato é provavelmente relacionado a maior proteção a lixiviação deste elemento que é reduzida em abrigos protegidos da precipitação direta, mas também pode ser devida à sua associação do K com microcarvões e a fração fina, como pode ser observado nas figuras 9 A (ponto 2 tabela 6) figura 9 B (pontos 3, 5, 6, 7, 8 tabela 7).

O aquecimento sucessivo do solo abaixo das fogueiras ocasiona a recristalização de goethita e hematita em minerais magnéticos por esta razão que a magnetização é uma característica comum em sítios arqueológicos (Barbetti et. al., 1980; Gibson, 1986; Bellomo, 1993; Ellwood, 1995; Marwick, 2005). Tais minerais magnéticos (magnetitas e maghemitas) podem ter possíveis substituições isomórficas do Fe por Mn, Ti e Al. A presença de magnetitas com Mn na estrutura cristalina é sugerido pela associação do Mn à susceptibilidade magnética (Figura 3). A susceptibilidade magnética é propriedade conhecida com magnetismo remanente

(Butler, 1992). Os níveis I, III, IV Médio e V Inferior A, foram os que tiveram maior utilização do fogo e os níveis V Inferior e VI Superior os que tiveram uso menos constante. Nestes níveis são evidenciados maiores quantidades de nódulos de Fe, microcarvões e por consequência maiores teores de COS.

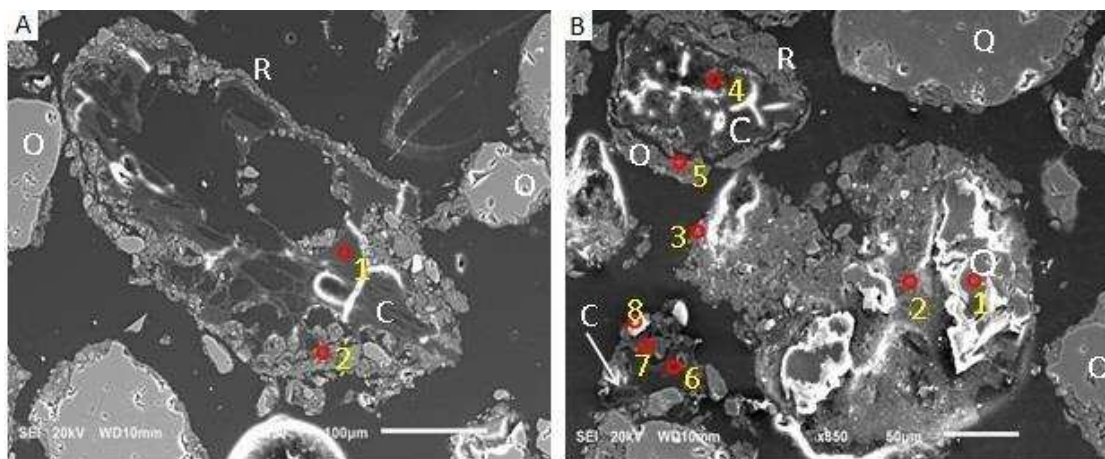


Figura 9 – Microscopia eletrônica de varredura de constituintes de solos do sítio Bibocas em Lâmina delgada no nível III; Q- Quartzo; Ra – Revestimentos de argila; Qr – Quase- revestimentos ; C – Carvão. Círculos vermelhos e algarismos arábicos indicam locais de microanálises por EDS.

Tabela 7 – Microquímica (EDS) dos pontos indicados na figura 9.

Amostra	Ponto	Unidade	Elemento							
			C	O	Al	Si	P	K	Ti	Fe
1	1	mass%	69,09	27,38	2,86	nd	Nd	nd	Nd	0,67
		Atom%	75,87	22,57	1,4	nd	Nd	nd	Nd	0,16
	2	mass%	62,97	21,68	5,22	6,03	Nd	0,76	Nd	3,35
		Atom%	74	19,13	2,73	3,03	Nd	0,27	Nd	0,85
2	1	mass%	22,7	44	Nd	33,31	Nd	nd	Nd	Nd
		Atom%	32,44	47,21	Nd	20,36	Nd	nd	Nd	Nd
	2	mass%	35,57	30,56	9,82	13,36	0,1	5,19	0,31	5,09
		Atom%	49,82	32,13	6,12	8	0,06	2,23	0,11	1,53
	3	mass%	42,67	33,9	8,11	9,21	0,17	1,21	0,29	4,44
		Atom%	55,32	32,99	4,68	5,11	0,09	0,48	0,09	1,24
	4	mass%	69,49	25,46	3,67	0,37	0,29	nd	Nd	0,72
		Atom%	76,65	21,08	1,8	0,18	0,13	nd	Nd	0,17
	5	mass%	37,14	37,15	8,77	10,89	Nd	0,85	Nd	5,21
		Atom%	49,54	37,2	5,21	6,21	Nd	0,35	Nd	1,5
	6	mass%	62,29	32,67	3,62	0,48	0,28	0,15	0,51	Nd
		Atom%	70,07	27,59	1,81	0,23	0,12	0,05	0,12	Nd
	7	mass%	38,28	34,45	8,8	12,13	0,16	1,77	Nd	4,41
		Atom%	51,17	34,58	5,24	6,93	0,08	0,73	Nd	1,27
	8	mass%	14,88	48,58	2,12	33,47	Nd	0,95	Nd	Nd
		Atom%	22,25	54,51	1,41	21,39	Nd	0,43	Nd	Nd

Tabela 8 – Síntese das características arqueológicas, químicas micromorfológicas e provável atividade humana associada.

8,5	Indícios de atividade humana	Materiais orgânicos	Características químicas importantes	Provável atividade humana associada	Principais características Micromorfológicas
Sup.	Lascas de quartzo	Estrumes de cavalo, cascas de frutos, folhas, raízes	COS, K ⁺ , Ca ²⁺ , V%, Fe-M1, Mn-M1, Zn-M1, CaO, MnO		
I	Quartzo hialino lascado, objeto metálico, carvões	Raízes	COS, MnO, Fe ₂ O ₃ , Al ₂ O ₃ , K ₂ O, P ₂ O ₅ , MgO, Cu, Zn, Ba, K ⁺ , Ca ²⁺ , Fe-M1, X	Lascamento	
II / 1	Cerâmica, quartzo lascado, carvões, ossos e conchas calcinadas	Poucas raízes, cascas de árvore	COS, Fe ₂ O ₃ , K ₂ O, CaO, Ba, P ₂ O ₅ , P-M1, Fe-M1, Mn-M1, Zn-M1, Ca ²⁺ , K ⁺ , X	Fogueiras e atividades alimentares, Lascamento	cc; Nn; Psc; Pgs; M-Q; Fl
III / 2	Muitas fogueiras, ossos e conchas calcinadas cerâmica, um cartuxo de bala, lascas de quartzo e sílexito	Poucas raízes, carvões, ossos e conchas	COS, K ₂ O, CaO, P ₂ O ₅ , P-M1, Mn-M1, Zn-M1, Ca ²⁺ , K ⁺ , X	Fogueiras e atividades alimentares, Lascamento	cc; Qs; Hc; Nn; Nt; Psc; Pgs; PE, PES; Bgs; M-Q
III / IV	Um fragmento cerâmico, lascas de sílexito, seixos de quartzo lascados.	Carvões, raízes capilares, ossos calcinados	COS, Fe ₂ O ₃ , Al ₂ O ₃ , V ₂ O ₅ , K ₂ O, CaO, MnO, P ₂ O ₅ , P-M1, K ⁺ , X	Fogueiras e atividades alimentares	
IV Sup. / 3	Fogueira, osso calcinado, quartzo queimado, pigmento	Raízes, cascas de marimondo,	COS, Fe ₂ O ₃ , Al ₂ O ₃ , P ₂ O ₅ , K ₂ O, Zn, Mn, Fe-M1, P-M1, X	Atividades alimentares, Fogueiras, Preparação de Pigmentos ?	cc;; Qs Nn Ni; Psc; PES; M-Q
IV Méd.	Lascas de quartzo e calcedônia, pigmento, mancha de carvão,	Raízes, sementes e coquinhos queimados, Carvões esparsos	COS, Al ₂ O ₃ , Fe ₂ O ₃ , V ₂ O ₅ , K ₂ O, P ₂ O ₅ , Ba, Na ⁺ , K ⁺ , X	Atividade Pictórica, Lascamento, Fogueiras	
IV Inf. / 4	Lascas térmicas, pigmentos, poucas lascas de quartzo, quartzito e calcedônia	Raízes	Fe ₂ O ₃ , Al ₂ O ₃ , V ₂ O ₅ , K ₂ O, P ₂ O ₅ , K ⁺ , Ba, X	Lascamento, Fogueiras	cc; Qs PES; PE; C; Pgs; Bgs; Mg; M-Q
IV / V	Lascas de sílexito, calcedônia, quartzo e quartzito		Al ₂ O ₃ , Zn, Fe ₂ O ₃ , V ₂ O ₅ , Ba, MgO, P ₂ O ₅ , X	Lascamento, Fogueiras, atividades alimentares	
V Méd. / 5	Lascas de quartzo, quartzito, calcedônia, sílexito, Núcleo de sílexito, pigmentos em grande quantidade	Coquinhos queimados	COS, Fe ₂ O ₃ , Al ₂ O ₃ , V ₂ O ₅ , K ₂ O, Ba, Mn, Mn-M1, Cu-M1, X	Lascamento, Fogueiras, Preparação de Pigmentos ?, Contaminação por colúvio.	cc; Qs; Hc; Nn; Nn; Psc; PE; Pgs; Bgs; Mg, C, M-Q; Fl; M-Q
V Inf. e Inf A / 6	Lascas, instrumento plano convexo, uma bigorna, pigmentos, instrumento lítico com crosta de tinta.	Coquinhos queimados	COS, K ₂ O, CaO, P ₂ O ₅ , Zn, K ⁺ , Fe-M1, P-M1, X	Lascamento, Fogueiras, atividades alimentares, Preparação de Pigmentos ?	cc; Nt Psc; PES; C; Pgs; Bgs; M-Q
VI Sup. / 7 – 8	Um plano convexo, bloco com marcas de percussão, lascas de retoque, seixo fatiado,	fragmentos de carvão	COS, Al ₂ O ₃ , Fe ₂ O ₃ , V ₂ O ₅ , K ₂ O, Na ⁺ , P-M1,	Fogo e (Contaminação por colúvio)	cc; Nt; Nn; Pgs; Bgs; PES; M-Q

Cc – Recobrimento de argila; Qc – quase recobrimentos; Hc – Hipo recobrimentos; Psc – Preenchimento solto contínuo; Pgs – Estrutura de grãos com películas; Bgs – Estrutura de grãos com pontes; M-Q – Mônica-Quitônica; Nn – Nódulos nucleicos; Ni Nódulos impregnativos; Nt – Nódulos típicos; PE – Poro de empacotamento; PES – Poros de empacotamento simples; C – canais; Mg – Microagregado granular ; Ma - Microagregado alongado; Fl – Fragmento de lasca

Os nódulos de Fe em sua grande maioria apresentam propriedades magnéticas. Sua gênese é vinculada a ciclos de redução e oxidação em fogueiras. O Fe é reduzido e se cristaliza em magnetita que é instável em pH ácido e possui Fe^{2+} e Fe^{3+} em sua estrutura cristalina. Em algum momento os nódulos de Fe, gerados em microambiente reduzido (em pH elevado), ao serem expostos a um ambiente com pH ácido e oxidante se instabilizam e tendem ser intemperizado (Figuras 10 A, B, C). A magnetita passa a ser oxidada e se transforma em maghemita pelo processo conhecido com maghemitização (Freer, 1980; Fischer et. al., 2007; Özdemir e Dunlop, 2010) e perde o Fe^{2+} de sua estrutura cristalina, alterando assim suas propriedades magnéticas.

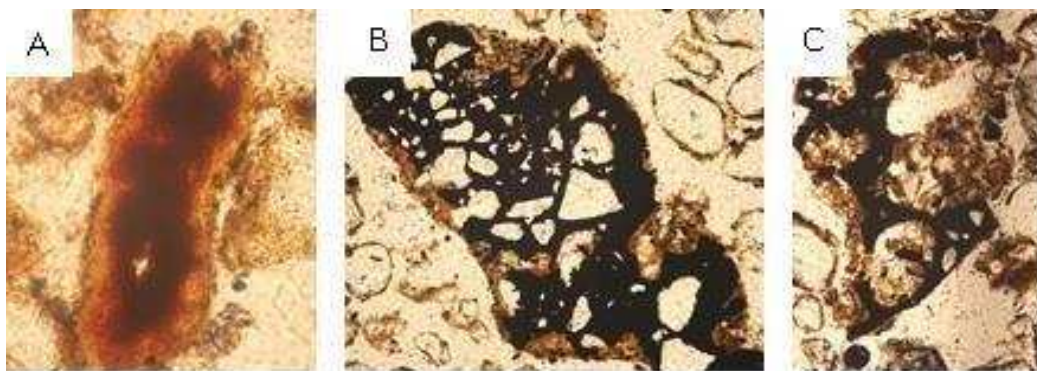


Figura 10 – Nódulos em diferentes camadas apresentando processos de alteração.

No nível VI superior, datado em 10.470 +/- 80 anos AP, os dados sugerem que a utilização principal do abrigo foi para preparação (fogueiras) e consumo de alimentos (indicado pela alta susceptibilidade magnética e teores de P, K e Ca disponível). Devido ao clima mais seco, provavelmente chuvas com maior poder erosivo foram responsáveis por remover parte do material arqueológico (carvões, cinzas e pequenos fragmentos de ossos, lascas) e trazer material coluvial para dentro do abrigo, o que é indicado pelos teores de Fe Al e V e pelo ligeiro incremento da fração argila, se comparado com os níveis superiores.

Entre 10.470 anos AP e 9.560 anos AP houve intensificação da utilização do abrigo, o que é sugerido tanto pelo aumento de fragmentos líticos (Tabela 1) quanto pelos indícios de aquecimento (fogueiras) (registrado pelo aumento da susceptibilidade magnética, Tabela 2). O aumento do número de fogueiras alimentares é sugerido pelo acréscimo dos valores de Ca e P (Tabelas 4 e 5).

Nos anos seguintes até cerca de 8.580 anos AP, foi o período de maior utilização do abrigo, indicado pelo considerável incremento de fragmentos líticos na área escavada (Tabela 1). Foram encontrados poucos restos alimentares, tais como ossos e conchas queimadas, o que reflete nos baixos valores de Ca, P disponíveis e totais (tabela 4 e 5) como também de carbono orgânico (Tabela 3) o que sugere baixa intensidade de fogueiras alimentares. No entanto a utilização do fogo é atestada pelos altos valores de susceptibilidade magnética (Tabela 2), sendo possível a utilização de fogueiras para aquecimento, iluminação, preparação de pigmentos, tratamentos térmicos para lascamentos (?).

Nos níveis que se encontram entre 8.560 anos AP e 1.170 anos AP, os elevados teores de Fe e Al indicam aumento de sedimentos de origem colúvio-aluvionar para dentro do abrigo, podendo também estar associados à presença de pigmentos. O colúvio também é indicado pelo aumento dos teores de silte somados aos teores de argila que aumentam entre os níveis V médio e IV médio. Além disso, há alguns microambientes com orientação da fração grossa e presença de estruturas laminares. O uso do sítio foi utilizado como oficina para lascamento, também sendo possível sua utilização para pintar o paredão. O uso frequente de fogueiras é evidente no nível IV inferior ao superior, devido ao aumento dos teores de K, Ca, P, susceptibilidade magnética (Tabelas 2 e 3), além de ser observado grande presença de material orgânico compondo a fração fina e microarvões e nódulos compondo a fração grossa.

Entre 1.170 anos e 610 anos AP ocorreram eventos de fogueiras de alta intensidade ou frequência no sítio, que ocasionou uma extensa lente de carvão e os valores mais elevados de susceptibilidade magnética, carbono orgânico, fósforo, cálcio e cobre de todos os horizontes analisados. A hipótese de uma grande queimada na área externa do sítio e processos de colúvio sendo os responsáveis por levarem os carvões e o depositarem dentro do sítio formando uma lente de carvão foi descartado, e pouco provável, pois não há incremento de argila bem como de óxidos de Fe, Al e V no nível III que indique este evento. De fato, o que ocorre é que tanto os teores de argila como óxidos (Fe, Al e V) na transição III/IV e no nível III são os mais baixos de todo o perfil.

5 - CONCLUSÃO

O material que originou o solo do sítio Bibocas II foram sedimentos colúvio-aluvionares e materiais aportados pela atividade antrópica. Os grupos humanos que utilizaram o abrigo chegaram durante a transição Plesitoceno/Holoceno em aproximadamente 10.500 anos AP, possivelmente em condições climáticas mais secas do que a atual, sugere-se que as principais atividades antrópicas nesta época, estão relacionadas a fogueiras. A cerca de 9.000 e 8.000 anos AP a utilização do abrigo por grupos pré-históricos é intensificada, o que é atestada tanto pelos numerosos artefatos quanto pelos valores de P, K, Ca e susceptibilidade magnética.

O solo apresenta pouco desenvolvimento da pedogênese, que se expressa através de recobrimentos de argilas, quase-recobrimentos, feições pedológicas de preenchimentos, nódulos nucleicos e típicos, e microestruturas predominantemente em grãos com películas com variações em grãos interligados com pontes, e algumas ocorrências de microagregados granulares e alongados formado por microcarvões, grãos de quartzo, óxidos de Fe e caulinitas. Sua característica pulverulenta está fortemente relacionada à textura franco-arenosa, aos baixos teores de argila, aos raros ciclo de umedecimento/secagem e a incipiente atividade biológica.

A atividade antrópica foi o que mais exerceu influência para o estabelecimento das características químicas do solo. Os elevados teores de P, K, Ca, COS e susceptibilidade magnética se mostraram bons indicadores de ocupação humana. Estas características são relacionadas principalmente ao aquecimento do material de solo e restos alimentares (vegetais e animais) pelo calor de fogueiras. A elevada correlação dos teores de P com os teores cálcio e zinco e COS apontam para a origem do P orgânico carbonizado. Sua associação com microcarvões reflete a capacidade do *biochar* de reter P, contribuindo assim para a fertilidade do solo, o que ainda não se sabe é se o P está associado diretamente ao carvão, ou adsorvido a algum óxido de Fe e Al, que normalmente se encontram associados ao *biochar*.

Além do *biochar* que é de origem antrópica, a ocupação humana propiciou o surgimento de novos minerais, atestados pelos minerais magnéticos (magnetitas ou maghemitas) de origem antro-po-pedogênicas.

AGRADECIMENTOS

Agradecemos ao CNPq e FAPEMIG por financiarem as pesquisas no sítio

Bibocas II e pela concessão da bolsa de doutorado e ao SISNANO por financiar o Laboratório de Microscopia Eletrônica de Varredura do Departamento de Física da UFV.

REFERENCIAS

- AB'SABER, Aziz Nacib. Megageomorfologia do Território brasileiro, *In* Cunha, S. B. e Guerra, A. J, T. *Geomorfologia do Brasil*. 4ª ed. Rio de Janeiro, Bertrand, Basil. 2006.
- ARAUJO, A. G. M.; NEVES, W. A.; KIPNIS, R. Lagoa Santa Revisited: An Overview of the Chronology, Subsistence, and Material Culture of Paleoindian Sites in Eastern Central Brazil. **Latin American Antiquity** v. 23: 533-550 pp, 2012.
- ARAÚJO, A. G. M.; STRAUSS, A. M.; FEATHERS, J. K.; PAISANI, J. C.; SCHRAGE, T. J. Paleoindia open-Ari sites settings: A case Study in formation process, Dating Methods, and Paleoenvironmental Models in Central Brazil. **Geoarheology: An International Journal**, 28: 195-220 pp, 2013.
- BARBETTI, M.; CLAK, J. D.; WILLIAMS, F. M.; WILLIAMS, M. A. J.; Paleomagnetism, and the search for very ancient fireplaces in Africa. **Anthropologie**, v. 18: 299-304 pp, 1980.
- BELLOMO, V. R. A. Methodological Approach for identifying Archaeological Evidence of fire resulting from Human Activities, **Journal of Archaeological Science**, v.20: 525-553 pp, 1993.
- BUTLER, R. B. *Paleomagnetism: Magnetic Domains to Geologic Terranes*. BlackWell, Boston, 319 pp, 1992.
- CORRÊA, G. R.; SCHAEFER, C. E.; GILKES, R. J. Phosphate location and reaction in an archaeoanthrosol on shell-mound in the Lakes Region, Rio de Janeiro State, Brazil. **Quaternary International** v.315: 16-23 pp, 2013.
- CORRÊA, G. R.; SCHAEFER, C. E. G. R.; MELO, V. F.; SOUZA, K. W.; KER, J. C.; RODRIGUES, I. M. M.; SENRA, E. O. Physical and chemical attributes of archaeological soils developed from shell middens in the região dos lagos, Rio de Janeiro, **Brazil Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.35 : 1100-1111 pp, 2011.
- CODEVASF. *Levantamento Semi-Detalhado dos solos do Projeto Jequitai (MG) TOMO II, CODEVASF-CES*. 1997.
- EIDT, C. R. Detection and Examination of Anthrosols by Phosphate Analys. **Science**, v.197 1977.
- ELLWOOD, B. B. Magnetic and Geochemical Variations as Indicators of Palaeoclimate and Archaeological Site Evolution: Examples from 41TR68, Fort Worth, Texas **Journal of Archaeological Science** v.22 : 409-415. 1995.
- EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA – EMBRAPA. Manual de métodos de análise de solo. 2. ed. Rio de Janeiro, Centro Nacional de Pesquisa de Solos. 2012.

- FRASER, J.; TEIXEIRA, W. G.; FALCÃO, N.; WOODS, W.; LEHMANN, J.; JUNQUEIRA, A. B. Anthropogenic soils in the Central Amazon: from categories to a continuum, **Area**. v.43 : 264–273 pp, 2011.
- FREER, R. The Diffusion of Fe²⁺ Ions in Spinels with Relevance to the Process of Maghemitization. **Mineralogical Magazine**. 1980.
- FISCHER, H.; LUSTER, J.; & GEHRING, A. U. EPR evidence for maghemitization of magnetite in a tropical soil. **Geophysical Journal International**, v.169 : 909–916 pp, 2007.
- GASPAR, M. D. *Sambaqui: arqueologia do litoral brasileiro*. Rio de Janeiro. Jorge Zahar. 2000.
- GLASER, B.; HAUMAIER, L.; GUGGENBERGER, G.; ZECH, W. The “Terra Preta” phenomenon: a model for sustainable agriculture in the humid tropics. **Naturwissenschaften** 88:37–41. 2001.
- GIBSON, T. H. Magnetic prospection on prehistoric sites in Western Canada **Geophysics** v.51 : 553-560 pp, 1986.
- GOLDBERG, P. & NATHAN, Y. The phosphate mineralogy of et-Tabun cave, Mount Carmel, Israel. **Mineralogical Magazine** v.40 : 253–258 pp, 1975.
- KERN, D. C. & KAMPF, N., Antigos assentamentos indígenas na formação de solos com terra preta arqueológica na região de Oriximiná, Para. **Revista Brasileira de Ciência do Solo** v.13 : 219–225 pp, 1989.
- KERN, D. C. & COSTA, M. L. Composição química de solos antropogênicos desenvolvidos em Latossolo Amarelo derivados de lateritos. **Geociências** v.16 : 141–156 pp, 1997.
- LEDRU, M. P. Late Quaternary environmental changes in Central Brazil. **Quaternary Research**, v. 39: 90-98 pp. 1993.
- LIANG, B.; LEHMANN, J.; SOLOMON, D.; KINYANGI, J.; GROSSMAN, J.; SKJEMSTAD, J. O.; NEVES, E. G. Black Carbon Increases Cation Exchange Capacity in Soils, **Soil Science Society of American** 1719–1730 pp, 2006.
- LIMA, H. N.; SCHAEFER, C. E. R.; MELLO, J. W. V.; GILKES, R. J.; KER, J. C.; Pedogenesis and pre-Colombian land use of “Terra Preta Anthrosols” (“Indian black earth”) of Western Amazonia **Geoderma** v.110 : 1–17 pp, 2002.
- MACPHAIL, R. I. & GOLDBERG, P. Archaeological Materials In STOOPS, G; MARCELINO, V.; MEES, F. *Interpretation of Micromorphological Features of Soils and Regoliths*, Elsevier, Amsterdam 750 pp, 2010.
- MACPHAIL, R. & CROWTHER, J. Soil micromorphology, chemistry and magnetic susceptibility studies at Huizui (Yiluo region, Henan Province, northern China), with special focus on a typical Yangshao floor sequence. **IndoPacific Prehistory Association Bulletin**, v.27 : 103–113 pp, 2007.

- MARWICK, B. Element concentrations and magnetic susceptibility of anthrosols: indicators of prehistoric human occupation in the inland Pilbara, Western Australia **Journal of Archaeological Science** v.32 : 1357-1368 pp, 2005.
- MILEK, K. B. & ROBERTS H. M. Integrated geoarchaeological methods for the determination of site activity areas: a study of a Viking age house in Reykjavik, Iceland. **Journal of Archaeological Science**, v.40 : 1845-1865 pp, 2013.
- ÖZDEMİR, Ö. & DUNLOP, D. J. Hallmarks of maghemitization in low-temperature remanence cycling of partially oxidized magnetite nanoparticles. **Journal of Geophysical Research**. 2010.
- PROUS, A. *Arqueologia Brasileira*. Brasília, UnB, 1992.
- PROUS, A.; FOGAÇA E. Archaeology of the Pleistocene-Holocene boundary in Brazil. **Quaternary International** v.53/54 : 21-41 pp, 1999.
- RODET, M. J. *Arqueologia nas planícies e afluentes do Alto-médio São Francisco Municípios de Jequitaiá e Buritizeiro*, Relatório Final do Projeto CNPq – Processo nº: 482546-2007/7 Belo Horizonte, 98 pp, 2010.
- SCHAEFER, C. E. G. R.; LIMA, H. N.; GILKES, R. J.; MELLO, J. W. V. Micromorphology and electron microprobe analysis of phosphorus and potassium forms of an Indian Black Earth (IBE) Anthrosol from Western Amazonia. **Australian Journal of Soil Research**, v.42 : 401-409 pp, 2004.
- SCHMIDT, M. J.; DANIEL, A. R. P.; MORAES, C. P.; VALLE, R. B. M.; CAROMANO, C. F.; TEXEIRA, W. G.; BARBOSA, C. A.; FONSECA, J. A.; MAGALHÃES, M. P.; SANTOS, D. S. C.; SILVA, R. S.; GUAPINDAIA, V. L.; MORAES, B.; LIMA, H. P.; NEVES, E. G.; HECKENBERGER M. J. Dark earths and the human built landscape in Amazonia: a widespread pattern of anthrosol formation, **Journal of Archaeological Science** v.42 : 152-165 pp, 2014.
- SILVA, Leandro Vieira. *O antropogênico e o geogênico na sedimentologia pré-histórica de Lagoa Santa: estudo gearqueológico da Lapa do Niáctor*. Dissertação de Mestrado FAFICH/UFMG.180 pp, 2013.
- STEINER, C.; TEIXEIRA, W. G.; LEHMANN, J.; NEHLS T.; MACÊDO J.; VASCONCELOS L.; BLUM W. E. H.; ZECH W. Long term effects of manure, charcoal and mineral fertilization on crop production and fertility on a highly weathered Central Amazonian upland soil. **Plant and Soil** v.291 : 275–290 pp, 2007.
- TEIXEIRA, W. G.; PLENS, C. R.; MACEDO, R. S.; FIGUTI, L. Caracterização de um perfil de solo desenvolvido no Sambaqui fluvial Moraes, município de Miracatu - SP. **Revista do Museu de Arqueologia e Etnologia**, v. 22 : 181-194 pp, 2012.
- TITE, M. S. & MULLINS C. Enhancement of the magnetic susceptibility of soils on archeological sites. **Archaeometry**, v.13, 209-219 pp, 1971.

- TSATSKIN A. & ZAIDNER Y. Geoarchaeological context of the later phases of Mousterian occupation (80 e 115 ka) at Neshar Ramla, Israel: Soil erosion, deposition and pedogenic processes. **Quaternary International**. 2013.
- YEOMANS, J. C. & BREMER, J. M. A rapid and precise method for routine determination of organic carbon in soil. **Communication Soil Science Plant Analyses**. v. 19 : 1467–1476 pp, 1998.
- VILLAGRAN, Ximena Suarez. *Estratigrafias que falam: Geoarqueologia de um sambaqui monumental*. São Paulo: Annablume, v. 1. 205 pp, 2010.
- VASCONCELOS, B. N. F.; KER, J. K.; SCHAEFER, C. E. R. G.; PROUS, A.; ANDRADE, F. V. Antropossolos em sítios arqueológicos de ambiente cárstico no norte de Minas Gerais. **Revista Brasileira de Ciência do Solo** v. 37 : 986-996 pp, 2013.
- WOODS, W. L.; McCANN, J. M. The antropogenic origin and persistence of Amazonian dark earths. In. C. Caviedes (Ed). Yearbook. **Conference of Latin Americanist Geographers**. v. 25 : 7-14 pp Austin University of Texas Press. 1999.

Material suplementar

Tabela 1. Correlação de Sперman entre teores totais, carbono orgânico e susceptibilidade magnética.

	P-M1 ⁴	Cu-M1	Mn-M1	Fe-M1	Zn-M1	K+	Na+	Ca2+	Mg2+	Al3+	COS
P-M1	1										
Cu-M1	-0.7496¹	1									
Mn-M1	0.6286²	-0.4419³	1								
Fe-M1	0.2321	-0.1771	0.2500	1							
Zn-M1	0.7525¹	-0.5372²	0.9366¹	0.2878	1						
K+	0.5817²	-0.6331²	0.4219	0.5691²	0.4447	1					
Na+	0.2324	-0.0412	0.1037	0.4593 ³	0.2719	0.1572	1				
Ca2+	0.7179¹	-0.6136²	0.7179¹	0.5429²	0.6828¹	0.7541¹	0.0983	1			
Mg2+	0.6536¹	-0.4723³	0.3929	0.5107³	0.4415³	0.7415¹	0.1430	0.8429¹	1		
Al3+	0.1860	-0.4516³	0.1843	0.3220	0.1567	0.3264	-0.0412	0.3131	0.1288	1	
COS	0.7786¹	-0.6601¹	0.6429¹	0.5357²	0.6506¹	0.7487¹	0.1609	0.8929¹	0.7036¹	0.5188²	1
X	0.3286	-0.7412¹	-0.0349	0.2727	0.1576	0.7217¹	0.063	0.5769³	0.5274²	0.5578	0.5284³

	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	K ₂ O	CaO	P ₂ O ₅	MnO	MgO	Cu	Zn	Ba	B	V ₂ O ₃	CO S
Fe ₂ O ₃	1												
Al ₂ O ₃	0.6929¹	1											
K ₂ O	0.4107	0.3500	1										
CaO	-0.4286	-0.2929	0.1536	1									
P ₂ O ₅	0.3071	0.1893	0.4929³	0.3286	1								
MnO	0.4714³	0.4357	0.5929²	0.3429	0.4964³	1							
MgO	0.5000³	0.4643³	0.5464²	0.2857	0.3429	0.9464¹	1						
Cu	-0.3369	-0.2867	-0.7097¹	-0.1792	-0.3298	-0.6272²	-0.7276¹	1					
Zn	0.6571¹	0.6929¹	0.1286	-0.0464	0.2679	0.5536²	0.4893³	-0.1254	1				
Ba	0.4714³	0.3929	0.4857	0.2321	0.7107¹	0.6036²	0.5464²	-0.3190	0.3036	1			
B	0.0179	0.1286	-0.0107	-0.0857	-0.0393	0.2393	0.1643	-0.2724	0.3143	-0.0571	1		
V ₂ O ₃	0.7571¹	0.6929¹	0.1393	-0.6714¹	0.1500	0.1464	0.1000	0.0394	0.4750³	0.2536	0.0643	1	
COS	0.0036	0.0643	0.6250²	0.5821²	0.8143¹	0.5393²	0.3714	-0.4516³	0.0857	0.6393²	0.1250	-0.1429	1
X	0.1608	-0.0699	0.4125	0.0559	0.6713²	0.3636	0.1742	0.0954	0.0629	0.5174	-0.0369	0.0839	0.46 85

1 - < 0,01 significância; 2- < 0,05 significância; 3 - < 0,1 significância; 4 - M1 = Mehlich 1

CAPÍTULO IV

ARTIGO 3

**GÊNESE E ALTERAÇÃO DE MINERAIS MAGNÉTICOS EM
SOLOS ARQUEOLÓGICOS: ABORDAGEM
MICROMORFOLÓGICA E ESPECTROSCÓPICA**

GÊNESE E ALTERAÇÃO DE MINERAIS MAGNÉTICOS EM SOLOS ARQUEOLÓGICOS: ABORDAGEM MICROMORFOLÓGICA E ESPECTROSCÓPICA

SOUSA, Daniel Vieira; KER, João Carlos; GUIMRÃES, Luciano Moura;
SCHAEFER, Carlos Ernesto; FÉLIX, Jorlandio; RODET, Maria Jacqueline, PROUS,
André.

RESUMO

É de conhecimento na literatura que solos em sítios arqueológicos apresentam propriedades magnéticas, tais como susceptibilidade magnética, o que se deve a presença de minerais magnéticos tais como magnetitas e maghemita. Há uma dificuldade na identificação de tais fases minerais devido à proximidade de suas estruturas cristalográficas. Este trabalho objetivou-se estudar a gênese de nódulos de ferro em sítio arqueológico desenvolvido em rocha quartzítica, que originalmente é pobre em Fe e minerais do grupo do espinélio seriam raros. Como hipótese norteadora da pesquisa tem-se: i) os nódulos de Fe frequentemente encontrados em todos os níveis estratigráficos seriam de origem pedogênica, gerados em ambientes de fogueiras; ii) tais nódulos de Fe seriam compostos de magnetita, maghemita e hematita e a conversão de magnetita para maghemita apontaria para processos de origem pedogênica conhecido como maghemitização. Como metodologia utilizou-se análises micromorfológicas e espectroscopia micro-raman para estudo de mineralogia. Os resultados permitem concluir que os nódulos de Fe são nódulos de origem pedogênica, tendo sua gênese claramente vinculada ao fogo. Sua composição mineral é de magnetita, e também de fases alteradas de magnetita que são maghemita e hematitas. Verificou-se a atuação do fogo como propulsor de origem de minerais magnéticos e a constatação de magnetitas em ambientes litogênicos livres, ou pobres em minerais do grupo do espinélio.

PALAVAS-CHAVE

Magnetita, Espectroscopia Vibracional, Solos arqueológicos, Espinélio

1. INTRODUÇÃO

Há muito tempo é conhecido na literatura que solos em sítios arqueológicos possuem propriedades magnéticas (Tite & Mullins, 1971; Worth, 1995, Crowther, 2003) o que é atribuído à gênese de minerais magnéticos tais como magnetita (Fe_3O_4) e maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) (Lonwgorth et. al., 1979; Vasconcelos et. al., 2013; Sousa et. al., 2015). Em solos arqueológicos a gênese destes minerais está relacionada às atividades humanas associadas a fogueiras (Macphail & Crowther, 2007) para diversos fins desde: alimentares, ritualísticos, preparação de pigmentos, lascamentos, preparação de cerâmica ou apenas para iluminação.

Em solos sem ação antrópica a magnetita vem sendo reportada na fração areia de solos formados de rochas ígneas e metamórficas ricas em ferro e que possuem minerais do grupo do espinélio em sua composição (Fabris et. al., 1997, 1998; Santana, 2001). Devido à instabilidade termodinâmica a magnetita é naturalmente oxidada formando a maghemita. Esta conversão natural é conhecida com maghemitização e aponta para processos de alteração de origem pedogênica (Dunlop & Ozdemir, 1997).

A magnetita é um mineral primário de origem principalmente litogênica encontrado em rochas ígneas e metamórficas ricas em ferro. Sua gênese se dá em ambiente de moderadas a altas temperaturas em um sistema alcalino ($\text{pH} > 9$), no qual ocorre a redução parcial do Fe^{3+} a Fe^{2+} (Cornell & Schwertmann, 2003). Este mineral é comumente encontrado na fração areia, sendo pouco estável em condições de pH ácido.

No solo, a magnetita rapidamente sofre ação do intemperismo sendo oxidada e formando novos minerais assim como maghemita ou hematita. Embora segundo Cornell & Schwertmann (2003) seja possível a gênese de magnetitas em solos e sedimentos, ainda há dificuldades em sua identificação, principalmente em ambientes nos quais a rocha pobre em ferro é assim como em minerais do grupo do espinélio, havendo o trabalho de Vianna et. al. (2006) que reportam a presença de magnetitas em horizontes superficiais de solos de savanas, com gênese atribuída à queima constante e natural que ocorre neste ambiente.

A técnica considerada padrão para caracterização de materiais cristalinos é a difração de raio-X, embora em alguns casos a identificação de fases minerais mistas e discretas, como as de óxidos de Fe sejam de difícil aplicação, pois alguns minerais

apresentam simetrias cristalográficas muito parecidas, caso da magnetita (cúbica de face centrada de espinélio invertido) e maghemita (cúbica de face centrada). Nestes casos à espectroscopia raman é uma técnica muito utilizada para identificação de propriedades estruturais e vibracionais de materiais. É considerada uma técnica não destrutiva, entretanto é possível que em certas condições experimentais a amostra seja afetada e alterada (Shebanova & Lazor, 2003).

A espectroscopia Raman é uma técnica largamente utilizada para caracterização de óxidos de ferro, tanto cristalinos quanto amorfos. Há ampla literatura acerca de estudos em materiais magnéticos, o que é devido à sua potencial aplicação em muitos campos de pesquisas, tais como: guias magnéticos para “*drug delivery*” (Nasongkla et. al., 2003), catálises (Li et. al., 2001), sensores (Perez et. al., 2004), ferrofluidos (Slavov et. al., 2010), purificação de águas (Chowdhury et. al., 2012), motivo pelo qual há grande diversidade de literatura acerca da caracterização de magnetita e maghemita utilizando também espectroscopia raman.

A espectroscopia Raman também tem grande utilização e aplicação em ciências naturais, como em geologia (Gehring et al., 2009; Hanesch, 2009) arqueologia (Clark & Curri, 1998; Smith & Clark, 2004; Edwards et. al., 2001) e ciências planetárias (Wang et. al., 1995, 2004; Haskin et. al., 2005). Na Ciência do Solo há poucas pesquisas que exploram a potencial do método. As publicações mais recentes versam sobre classificação de solos (Luna et. al., 2014) e nanoestruturas de carbono em *biochar* encontradas em terras pretas de índio da região amazônica (Jório et. al., 2012; Ribeiro-Soares et. al., 2013).

O presente trabalho se dedica a caracterizar e estudar a gênese e alteração de materiais magnéticos encontrados em solo arqueológico situado em ambiente tropical, sítio arqueológico Bibocas II, localizado no norte de Minas Gerais.. Como norte de pesquisa tem-se as seguintes hipóteses de trabalho: i) os nódulos de Fe encontrados nos diferentes níveis estratigráficos são nódulos de origem pedogênica originados *in situ*, não sendo colúvios transportados de outros solos ou litologias; ii) os nódulos são compostos por minerais magnéticos, tais como magnetita e maghemita sendo que a maghemita representa a oxidação da magnetita.

Este sítio é um abrigo desenvolvido em rocha quartzítica, composta basicamente por grãos de quartzo cimentados por sílica, podendo conter algumas impurezas tais como carbono e óxidos de ferro. A presença de minerais do grupo do espinélio são raros (Chaves et. al. 2011). O sítio arqueológico apresenta ocupações

humanas durante a transição Pleistoceno-Holoceno há 10.500 anos antes do presente (AP) e que se prolonga até tempos históricos.

2.MATERIAIS E MÉTODO

2.1 LOCAL DE ESTUDO

O sítio Bibocas II, localiza-se no município de Jequietaí, estado de Minas Gerais (Figura 1). É um grande abrigo com cerca de 34 m de comprimento com 5 m de profundidade. Trata-se de um sítio sob abrigo de quartzito, com um terraço fluvial à sua frente e um rio a algumas dezenas de metros.

Este abrigo foi escolhido para a pesquisa por diversos fatores: é um dos raros abrigos identificados durante as expedições de prospecção realizada 2010 pela equipe de arqueologia do Museu de História Natural da UFMG que apresentam um pacote sedimentar espesso (Figura 2), o que pode corresponder a ocupações antigas, sua grande dimensão propicia uma organização diferenciada do espaço e paredes pintadas, explicitando a uso do abrigo por grupos pré-históricos.

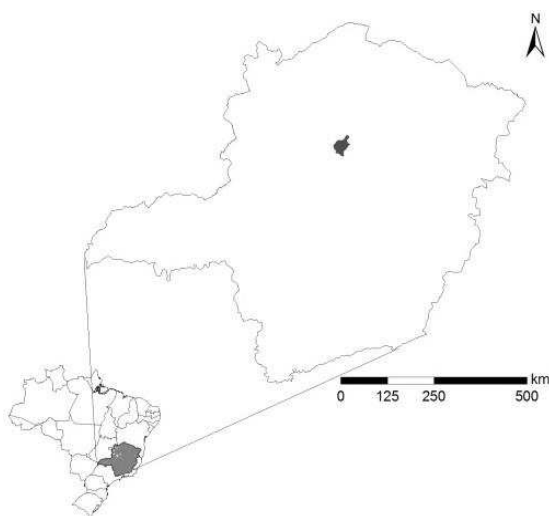


Figura 1 – Localização do município de Jequietaí no Estado de Minas Gerais, Brasil.

2.2 Estratigrafia do sítio arqueológico, coleta e preparação de amostras

O sítio arqueológico foi escavado utilizando o método da decapagem, respeitando as divisões estratigráficas naturais, apresentando sete divisões, com respectivas subdivisões, sucintamente apresentadas a seguir (Figura 2), juntamente como as estratégias de coleta e preparação das amostras utilizadas neste trabalho.

Na superfície, o solo apresenta estrutura em grão simples, desfazendo-se ao

simples manuseio. O nível I apresenta as características da superfície, com material arqueológico composto de quartzo hialino lascado e cristal de quartzo inteiro.

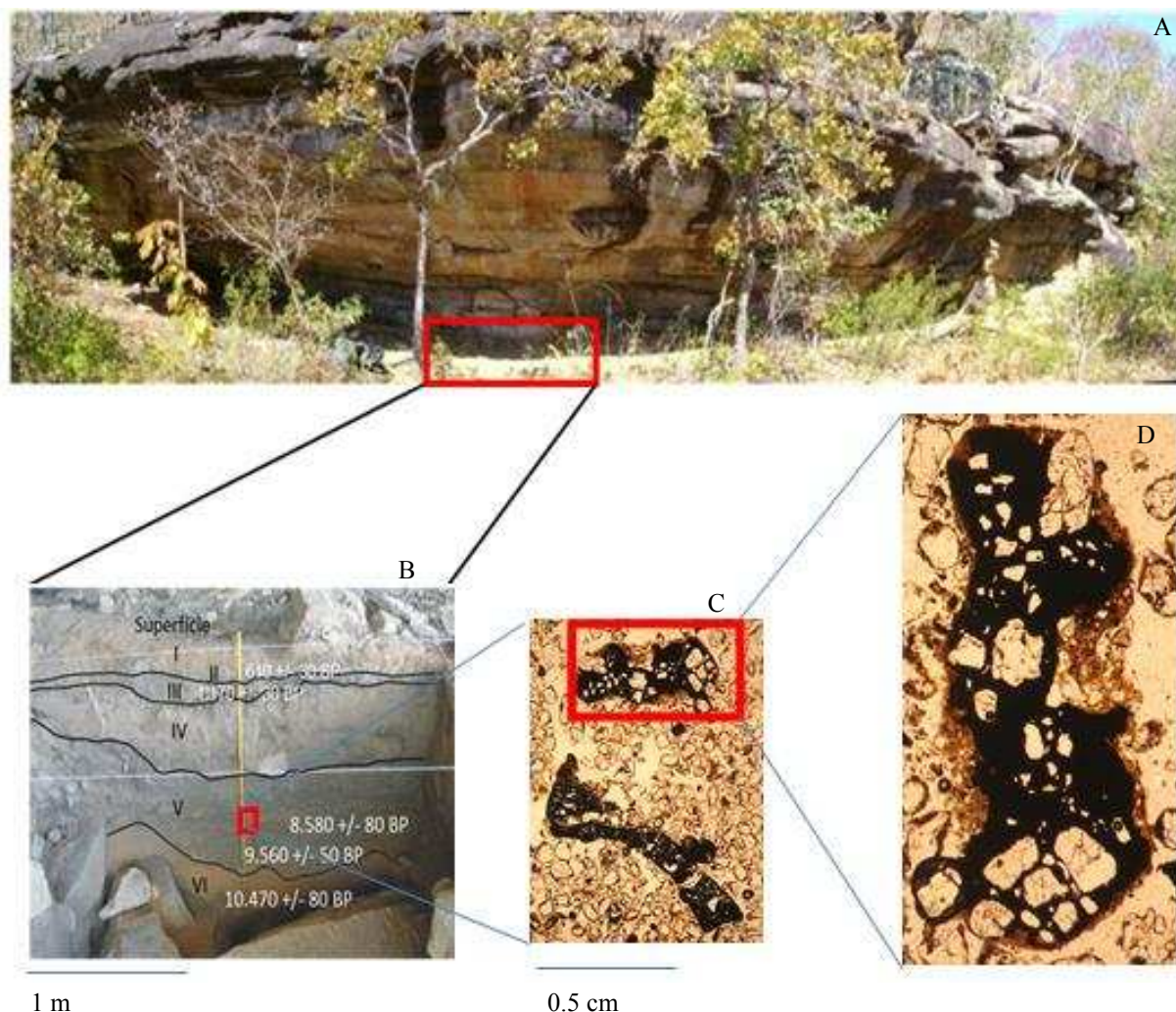


Figura 2 – Na figura 2A observa-se o sítio arqueológico bibocas com 34 metros de comprimento. Na figura 2B destaca-se o perfil estratigráfico do sítio arqueológico, com profundidade de aproximadamente 1.4 metros, destaca-se o local de coleta da amostra indeformada. Na figura 2C é possível observar amostra indeformada, que apresenta um fragmento de carvão alongado na parte inferior da imagem com um nódulo impregnativo na parte superior e que foi analisada neste trabalho. Na figura 2D é possível observar com detalhe a morfologia do nódulo que apresenta grãos de quartzo em seu interior e que claramente fazem parte da matriz do solo, observa-se também maior alteração em sua periferia.

O nível II, datado em 610 +/- 30 anos AP (Rodet, 2010), possui fragmentos de raízes e carvões esparsos. Além do carvão, o uso do fogo é indicado pela presença de pequenos carvões, ossos e conchas calcinadas. No nível III, datado em 1.170 +/- 30 anos AP (Rodet, 2010), constataram-se resíduos de fogueiras, com destaque para presença de fragmentos de ossos e conchas calcinadas. Este nível foi interpretado como sendo indicativo de uma grande fogueira, ou então fogueira de grande duração (Rodet, 2010; Sousa et al., 2015). No contato dos níveis III/IV, o solo tem coloração mais escura devida à grande presença de carvões. No nível IV, ninhos de vespas são

comuns. O nível IV médio e IV inferior apresentam poucas lascas de quartzo, quartzito, calcedônia, fragmentos de pigmentos, coquinhos e sementes queimadas. Há também manchas escuras e arredondadas no solo que podem representar estruturas de sustentação (postes). O material arqueológico aumenta consideravelmente no contato dos níveis IV/V onde aparecem muitas lascas.

No nível V superior há aumento do material lítico, com destaque para a presença de fragmentos de pigmento de forma generalizada. No nível V médio, datado por Rodet (2010) em 8.589 +/- 30 anos AP, materiais arqueológicos são encontrados em abundância. No nível V inferior datado de 9.560 +/- 50 anos AP (Rodet, 2010), as lascas de quartzo e de quartzito aumentam e as de silexito diminuem. Neste nível foi observado instrumento unifacial plano-convexo de quartzo, uma bigorna e um instrumento retocado. Aparecem restos de pigmento aparentemente raspado, e uma peça lítica com crosta de tinta vermelha. No início do nível VI superior, datado de 10.470 +/- 80 anos AP (Rodet, 2010), foi encontrado um instrumento plano-convexo em quartzito, bloco com marcas de percussão e lascas de retoque em quartzo hialino. Na base deste nível, o material arqueológico diminui drasticamente, tornando difícil caracterizar alguma ocupação. Sousa et. al. (2015) sugerem o início da frequência do abrigo de forma esporádica ou por grupos pouco numerosos e a utilização de fogueiras como atividade antrópica mais marcante em termos geoquímicos. Abaixo deste nível foi encontrado o substrato rochoso.

2.3 UTILIZAÇÃO DE MICROSCOPIA ÓPTICA PARA IDENTIFICAÇÃO E ESTUDO DE NÓDULOS DE FERRO

O estudo da micromorfologia foi previamente apresentado por Sousa et. al. (2015), por tanto, este trabalho irá se ater à identificação e descrição dos nódulos de Fe das lâminas delgadas utilizando a tipologia e a frequência estabelecida por Bullock et. al. (1985). Esta análise tem o intuito de identificar, descrever os nódulos de Fe bem como averiguar sua gênese por processos que ocorreram *in-situ* e ou *ex-situ*, selecionando assim possíveis nódulos a compor uma amostra a ser analisada utilizando espectroscopia raman.

2.4 ESPECTROSCOPIA RAMAN PARA ESTUDO DE MINERALOGIA

Para análise em espectroscopia raman foram utilizadas amostras deformadas do nível III, que segundo Sousa et. al. (2015) apresenta as maiores susceptibilidades magnéticas de todo o perfil, e , segundo Rodet (2010), representam uma grande fogueira datada por ^{14}C em 610 +/- 30 anos AP, portanto, local no qual há possibilidade de gênese e identificação de magnetita. As amostras deformadas foram secas ao ar e peneiradas em malha de 2 mm, em seguida foi retirada uma alíquota da fração areia. Com o auxílio de um imã de mão, foi separada a fração magnética da não magnética. Foram coletados aleatoriamente três amostras da fração magnética da fração areia no nível III, para compor uma amostra a ser analisada por espectroscopia raman.

Também foram feitas medidas raman em amostras de nódulos contidos em lâmina delgada coletada no contato entre no nível V médio, datado em aproximadamente 8.580 +/-30 anos AP e que representa o período de maior intensificação no uso do abrigo de acordo com Rodet (2010), e possuidor de uma das menores susceptibilidades magnéticas se comparadas com os valores obtidos nos demais níveis estratigráficos (Sousa et. al., 2015).

Além das amostras arqueológicas foram feitas medidas em amostra de magnetita de origem litogênica originada de rocha metamórfica denominada magnetitito cedida pelo prof. José Domingues Fabris do Departamento de Química da UFMG, para ser utilizada como referência, para identificação dos picos referentes à magnetita. Também foram utilizadas duas amostras contidas no banco de dados do American Mineralogist Crystal Structure Database, RRUFF: uma amostra de magnetita litogênica, número de referência R061111, e uma amostra de hematita litogênica, número de referência R060190.

As medidas Raman foram feitas em um espectrômetro micro raman inVia da Renishaw sob condições ambientes. A fonte de excitação utilizada foi um laser de diodo no comprimento de onda em 785 nm. Os espectros foram obtidos utilizando objetiva de 50X e NA = 0,75 com potências inferiores a 2 mW sobre a amostra. Foram analisados 3 amostras de nódulos magnéticos em pontos distintos coletados da fração areia do nível III, e também 3 nódulos contidos em lâmina delgada coletada no nível V médio. A amostra de magnetite padrão foi medida utilizando todas as variações de potência permitida pelo espectrometro. A linha de base foi extraída

utilizando um modelo matemático cúbico para todas as amostras (Figura 3 A e B).

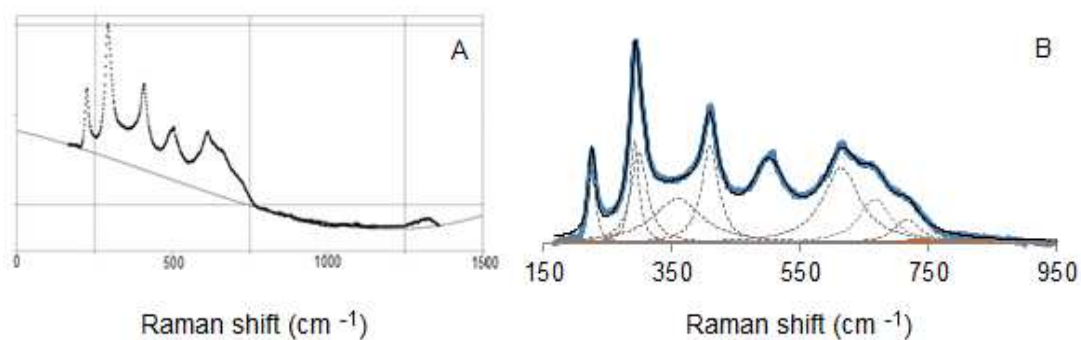


Figura 3 – Procedimentos de extração da linha de base e ajuste dos espectros das amostras magnéticas. Na figura 3A observa-se a extração da linha de base em que foi utilizado um modelo cúbico. Na figura 3B observa-se a deconvolução do espectro após a extração da linha de base.

3.RESULTADOS

3.1 IDENTIFICAÇÃO E DESCRIÇÃO DE NÓDULOS DE Fe UTILIZANDO MICROSCOPIA ÓPTICA: ORIGEM *IN SITU* VS. *EX SITU*

O quartzito no qual o abrigo rochoso se desenvolveu é pobre em ferro não havendo relatos de minerais do grupo do espinélio em sua composição (Chaves et al., 2011). Sendo assim, a existência de magnetita originada de seu metamorfismo de médio a alto grau seria rara. A maior possibilidade de existência de magnetita geogênica no solo do abrigo seria proveniente do granito e de rochas vulcânicas básicas que compõe a Formação Jequitai, Neoproterozóico (CPRM, 2007), mas que, no entanto, não foram encontradas na região no qual o sítio se localiza. Se este mineral fosse proveniente de colúvios da formação Jequitai, possivelmente seria encontrado em baixa frequência compondo a fração grossa do solo, e sua localização dificilmente coincidiria com a localização de carvões e argilas rubrefáceas, tal como observados nas lâminas delgadas.

Tabela 1 – Tipificações de nódulos de Fe encontrados em diferentes camadas no abrigo do sítio Bibocas II

Lâmina/ Nível	Tipologias encontradas	Frequência de nódulos
1 / II	Típico Impregnativo; Nucléico;	***
2 / III	Típico Impregnativo; Nucléico; Agregados,	****
3 / IV superior-IV médio	Típico Impregnativo; Nucléico; Pseudomórficos, Típico puro;	****
4 / IV médio - IV inferior	Típico Impregnativo; Nucléico; Agregados	****
5 / contato IV/V	Típico Impregnativo; Nucléico; Agregados; Típico puro; Pseudomórfico	****
6 / V inferior	Típico Impregnativo; Nucléico; Amiboidal, Composto impregnativo, irregular impregnativos	***
7 / VI inferior	Típico Impregnativo; Nucléico; Cros-concêntrico	***
8 / VI inferior	Típico Impregnativo; Nucléico	***

Frequência de classes segundo Bullock et. al. (1985): * - Muito poucas (< 5 %); ** - Poucas (5-15%); *** Comum (15-30%); **** Frequente (30-50%); ***** Dominante (50-70%); Muito dominante (> 70 %).

A análise micromorfológica das secções finas revela que os nódulos de ferro são comuns a frequentes em todas as lâminas (Tabela 1). Há predominância de nódulos nucléicos que utilizam o quartzo que compõe a fração grossa do solo para se nuclearem (Figura 4).

Além de nódulos nucléicos, são encontrados com certa facilidade nódulos impregnativos típicos. Em menor frequência nódulos puros típicos, agregados, pseudomórficos e irregular impregnativos, composto impregnativo e amiboidal.

A figura 4 ilustra algumas das tipologias encontradas e descritas na tabela 1. Nas lâminas delgadas das camadas mais inferiores (nível VI) são identificadas plaquetas de quartzo proveniente do intemperismo do paredão do abrigo e que não apresentam impregnação de ferro em seu interior e muito menos a formação de nódulos de Fe, o que atesta a raridade de nodulações presentes na rocha do abrigo.

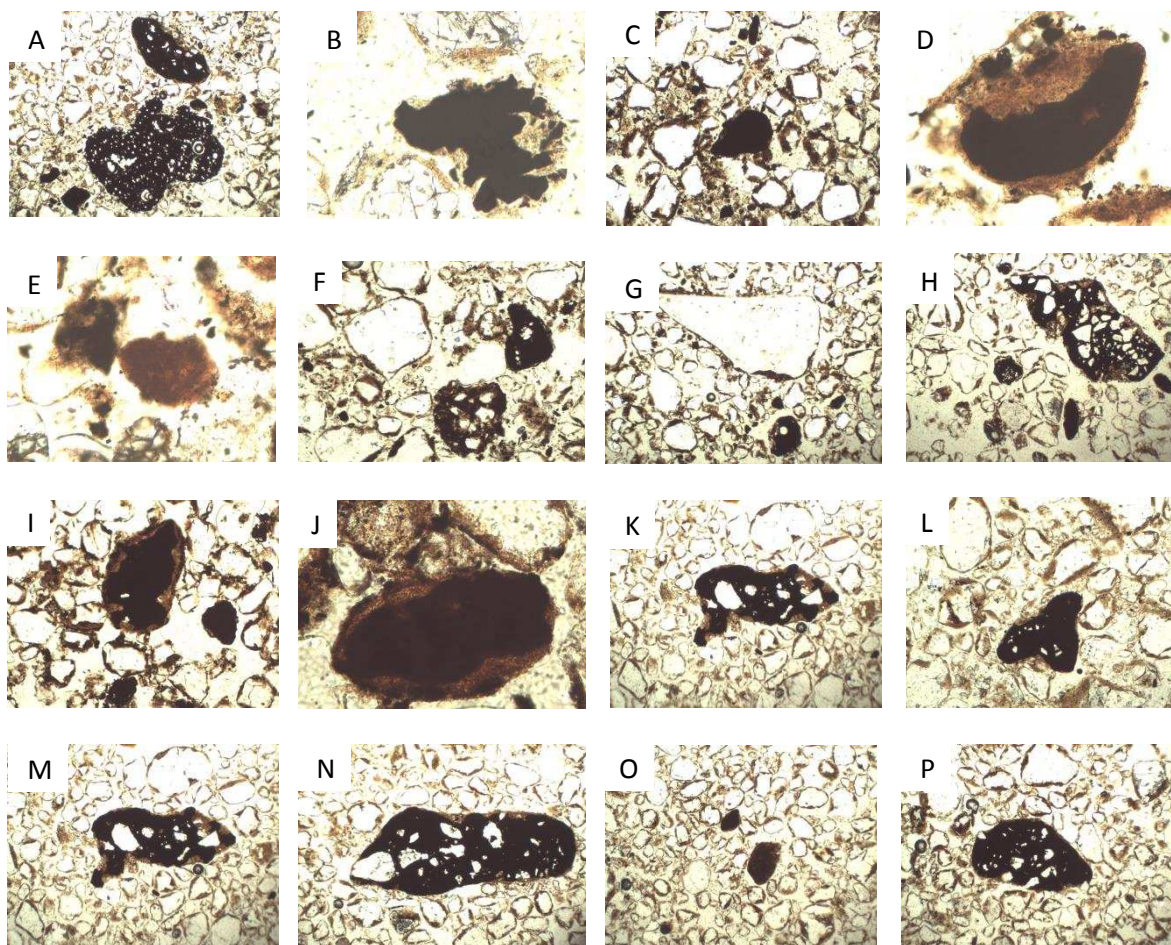


Figura 4 – Algumas das tipologias de nódulos de ferro encontradas nas lamina delgadas do sítio Bibocas II. A – Nódulo nucléico próximo a um fragmento de carvão presente na lâmina 1; B – Nódulo agregado presente na lâmina 1; C – Nódulo puro típico presente na lâmina 2; D – Nódulo nucléico presente na lâmina 2; E – Nódulo agregado e puro presente na lâmina 3; F – Nódulo composto impregnativo presente na lâmina 3; G – Nódulo nucléico próximo a um micro-fragmento de lasca presente na lâmina 4; H – Nódulo impregnativo e nódulo puro típico presentes na lâmina 4; I – Nódulo concêntrico próximo de micro-carvões presente na lâmina 5; J – Nódulo concêntrico presente na lâmina 5; K – Nódulo impregnativos, L – Nódulo amiboidal, ambos presentes na Lâmina 6; M, N – Nódulos impregnativos com formato alongado presentes na lâmina 7; O – Nódulo puro típico presente próximo a um micro-fragmento de carvão presente na lâmina 8; P – Nódulo nucléico presente na lâmina 8. Todas as imagens são vistas em PPL.

No que diz respeito à forma, a grande maioria dos nódulos apresenta a forma arredondada a sub-arredondada, o que não necessariamente indica transporte, principalmente por estes serem nódulos nucléicos típicos e concêntricos, que se utilizam do quartzo da matriz do solo para se nuclearem. Há também, em menor proporção, mas com relativa facilidade nódulos com formas alongadas e amiboidais.

Nota-se também (Figura 4), que em quase toda a totalidade das vezes nas quais os nódulos são observados há fragmentos de carvões, micro-carvões em sua proximidade, inclusive em níveis estratigráficos no qual o uso no abrigo foi menos intenso.

3.2 IDENTIFICAÇÃO DE MAGNETITA UTILIZANDO ESPECTROSCOPIA RAMAN: A POTÊNCIA DO LASER INDUZ A OXIDAÇÃO TÉRMICA DA MAGNETITA EM HEMATITA

Naturalmente cristais de magnetita podem ser oxidados transformando-se hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) ou maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), em um ambiente moderadamente oxidante, pelo processo conhecido como maghemitização (Dunlop & Ozdemir, 1997). A literatura relata a possibilidade de esta oxidação ocorrer durante os experimentos Raman, devido à oxidação térmica causada pela elevada potência do laser (Faria et. al., 1997; Shebanova & Lazor, 2003; Guo et. al., 2011). Esta alteração da amostra é mais frequente para medidas micro raman, devido ao diminuto foco do laser, que pode ter um tamanho de até 0,5 μm proporciona pontualmente grande geração de calor.

A alteração na amostra pode refletir no deslocamento da frequência dos modos vibracionais de interesse para zonas de menores energias, ou ainda, pode levar a efeitos mais severos tais como, oxidação, recristalização, transição entre ordem-desordem estrutural (redistribuição de cátions), formação de fases transitórias, ou ainda a total decomposição (Shebanova & Lazor, 2003; Guo et. al., 2011).

Óxidos de Fe são compostos que apresentam bom espalhamento Raman. Isto ocorre principalmente para óxidos que contém íons di-valentes tais como wustita (FeO) e magnetita (Fe_3O_4), que são facilmente oxidadas em condições de alta temperatura. Durante os procedimentos experimentais, sob condições de atmosfera ambiente, a wustita é completamente destruída, enquanto a magnetita é gradativamente transformada em hematita (Faria, 1997; Shebanova & Lazor, 2003).

Ao se fazer medidas raman de magnetita padrão, com intuito de estabelecer as condições ideais para a condução dos experimentos de modo a minimizar as possíveis alterações das amostras do solo, observa-se na figura 4 o espectro da magnetita geológica medida com a linha de laser no infravermelho (785 nm). Na figura 4 B é possível observar os modos vibracionais referentes a magnetita A_{1g} (669 cm^{-1}), T_{2g} (295 cm^{-1}) e E_g (524 cm^{-1}) (Liberti & Feeley, 1991). Nota-se na figura 4 A que quanto maior a potência do laser maior é a alteração térmica sofrida pela amostra padrão, sendo que as alterações mais severas ocorreram em energias superiores a 8 mW, mas que mesmo assim, o modo vibracional A_{1g} (que representa o estiramento simétrico) se faz bem perceptível, sendo o pico de maior intensidade observado no

espectro.

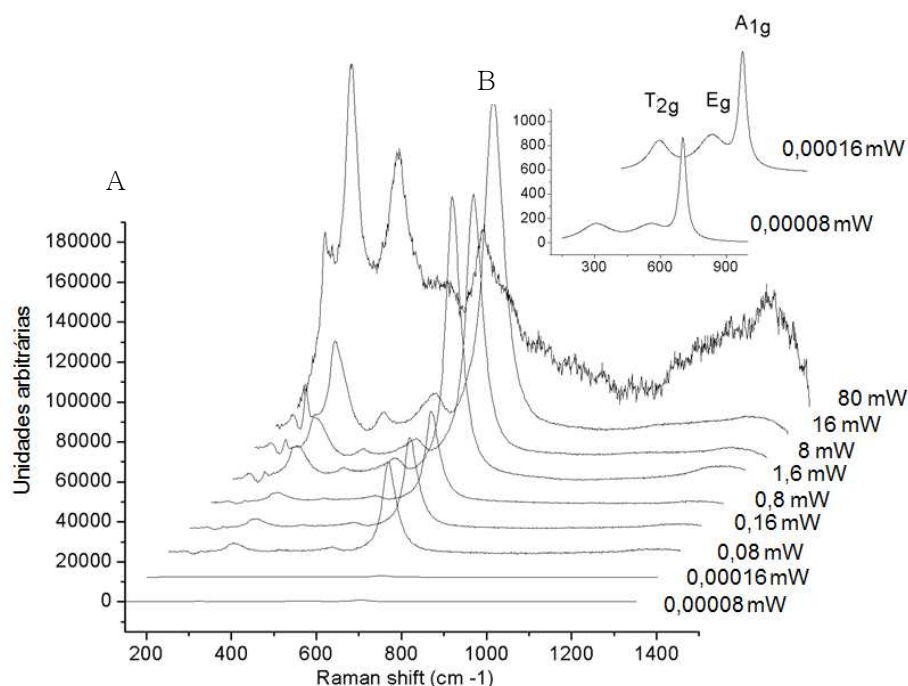


Figura 4 - Espectros Raman de magnetitas geológicas medidas com diferentes potências do laser 785 nm. Na figura 5A é possível perceber a mudança de fase mineral que ocorre com o aumento da intensidade da energia do laser, que se torna mais brusca a partir de 15 mW. Na figura 4B observa-se os dados para as menores energias utilizadas no experimento, e que são impossíveis de serem observadas na figura 4A.

A partir da figura 4 A é possível observar que com potência próxima de 80 mW ocorrem as maiores alterações na amostra, sendo possível observar picos bem definidos correspondentes a novas fases minerais. Nota-se também que o pico referente ao modo vibracional A_{1g} tem sua intensidade consideravelmente diminuída, mas ainda assim, sendo possível identificá-lo no espectro, com relativa facilidade.

Na figura 5 observa-se o efeito do aumento da potência do laser no deslocamento do pico correspondente ao modo vibracional A_{1g} . Este modo vibracional é característico e surge entre 669 cm^{-1} , sendo admitido um leve deslocamento, para regiões de maiores energias, como foi observado para potências de 0,08 e 0,8 mW surgindo em 670 cm^{-1} . A partir de 1,6 mW há um deslocamento para regiões de menores energias, atingindo o seu ápice a 80 mW, com um deslocamento de cerca de 23 cm^{-1} , aparecendo em 646 cm^{-1} . Estes dados corroboram Shebanova & Lazor, (2003), que detectaram que a alteração térmica ocasionada durante os experimentos raman, leva ao aparecimento de novas fases minerais, sendo observadas pelo surgimento de novos picos, e o deslocamento do espectro para

regiões de menores energias (Figura 5, A e B).

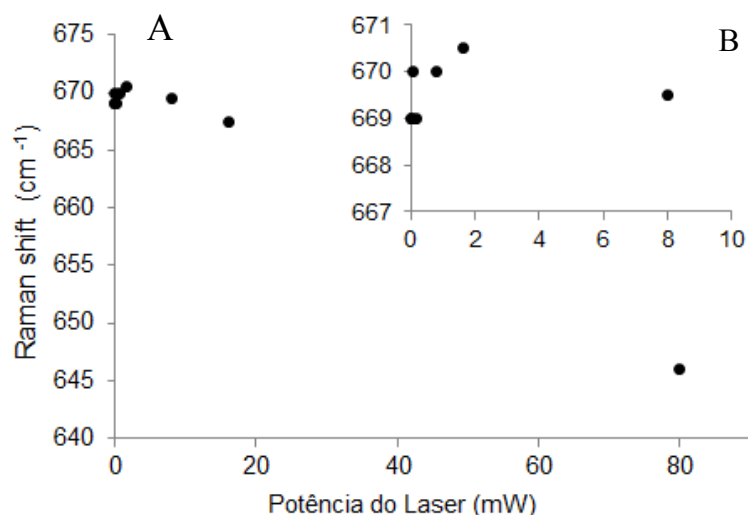


Figura 5 – Deslocamento do modo vibracional A_{1g} em razão da potência do laser, na qual é possível observar que quanto maior a potência maior é o deslocamento para regiões de menores energias. Na figura 5 A observa-se o deslocamento de todas as energias utilizadas na figura 4 A. Na figura 5 B observa-se apenas os dados de 0,00008 mW até 8 mW.

Na figura 6 é possível observar a comparação de um espectro da amostra padrão de magnetita geológica medida com 80 mW de energia e um espectro de nódulo pedogênico do nível estratigráfico III. Claramente, se faz notar que os espectros são praticamente correspondentes. Em ambos há hematita e magnetita. O que notadamente diferencia os dois espectros é a frequência de ocorrência dos picos. No espectro da amostra padrão observa-se um considerável deslocamento de todos os modos vibracionais para regiões de menores energias, corroborando com o que foi mostrado na figura 5.

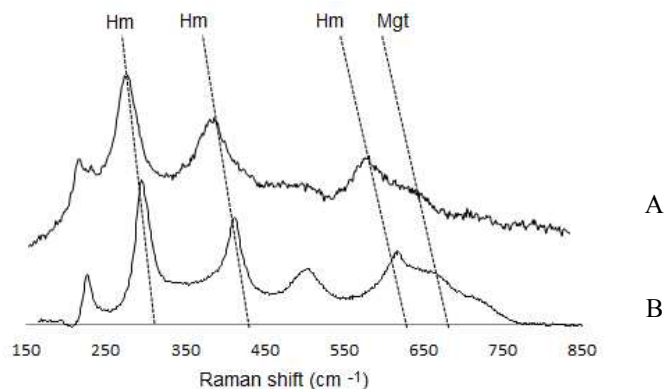


Figura 6 – Efeito térmico na amostra de magnética padrão. Observa-se um deslocamento considerável de todos os modos vibracionais observados na amostra padrão medida a 80 mW de potência do laser (figura 6 A), ao ser comparada com a amostra pedogênica medida a 0,8 mW (figura 6 B).

3.3 FASES DISCRETAS DE MINERAIS MAGNÉTICOS IDENTIFICADAS PELA ESPECTROSCOPIA μ -RAMAN EM SOLOS ARQUEOLÓGICOS

Apesar de as propriedades magnéticas em solos arqueológicos serem conhecidas há muito tempo, e teoricamente ser possível a gênese de magnetita pedogênica ou pirogênica (Cornerl & Schwerthmann, 2003), este mineral é de difícil identificação em solos e sedimentos utilizando técnicas de DRX, (Ellwood & Peter, 1995; Marwick, 2005; Macphail & Crowther, 2007; Wlakington, 2010; Vasconcelos et. al., 2013).

Pelo fato de os óxidos de Fe apresentarem bom espalhamento Raman, esta é uma técnica indicada para identificação de fases minerais oxidicas, principalmente, as possuidoras de íons divalentes em sua estrutura cristalina (Shebanova & Lazor, 2003).

A figura 5 mostra espectros Raman, obtidos com laser 785 nm de amostras de hematitas e magnetitas de diferentes origens. A figura 5A é um espectro padrão de hematita RUUFF R060190; a figura 5B é um espectro padrão de magnetita RUUFF R061111; A figura 5 C é um padrão de magnetita, rocha magnetitito; As figuras 5D e 5E são amostras arqueológicas do nível V médio datado de 8.570 +/- 30 anos AP; As figuras 5 F e 5 G são amostras arqueológicas em lâminas delgadas do nível III datado de 1.170 +/- 30 anos AP, este nível é relacionado a existência de uma grande fogueira, tendo elevado teor de carbono orgânico e elevada susceptibilidade magnética, de acordo com Sousa et. al. (2015).

A partir da figura 5 é possível comparar os espectros de magnetita padrão e amostras arqueológicas. Observa-se que há magnetitas identificadas pelo modo vibracional A_{1g} ($\sim 669 \text{ cm}^{-1}$) em todas as amostras arqueológicas, com algumas variações que apresenta um deslocamento para regiões de maiores energias, para as amostras. Esse deslocamento pode ser devido a substituições isomórficas do ferro por alumínio, manganês, titânio o que levaria a pequenas modificações estruturais, assim como encontrado por Chowdhury et. al. (2012) na interação entre magnetita e cromo VI.

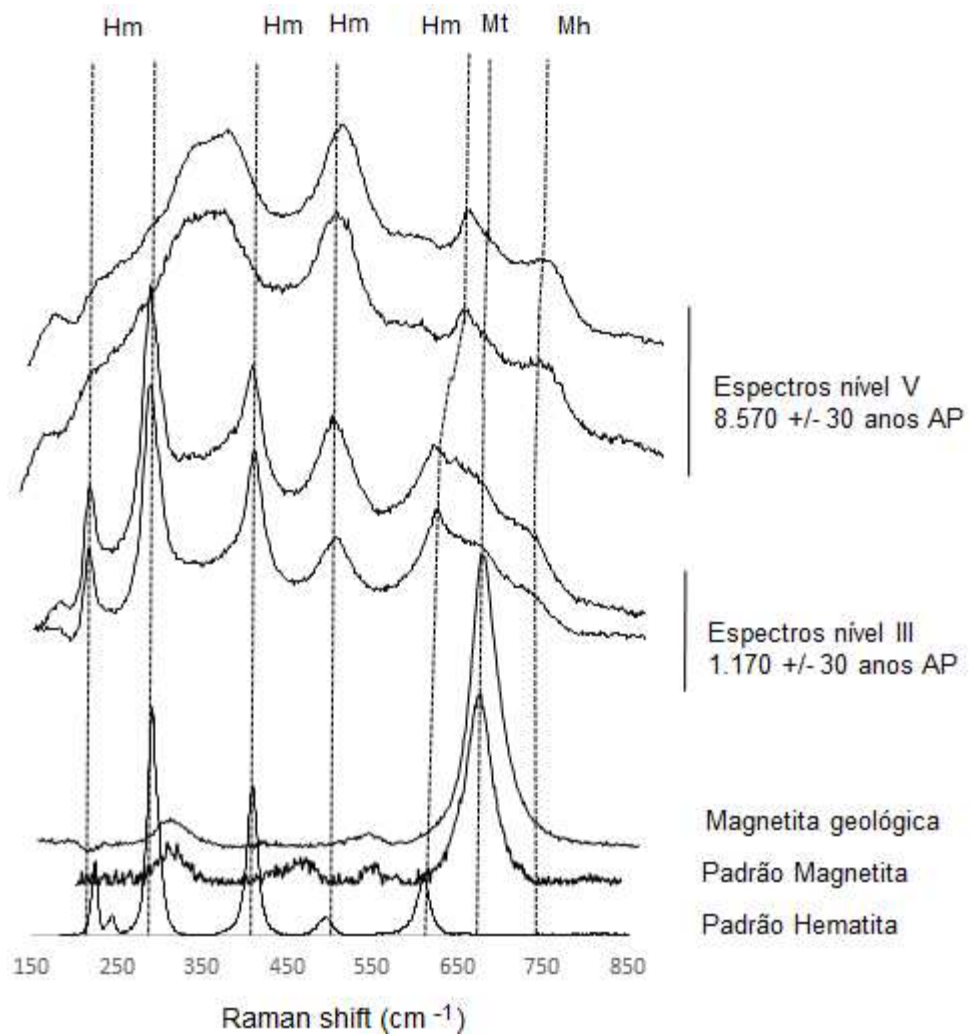


Figura 5 – Espectros Raman, laser 785 nm, de amostras de óxidos de ferro. Hm – hematita; Mt – magnetita; Mh – maghemita. Os espectros do nível V foram feitos em nódulos identificados em lâmina delgada.

A presença de fases minerais discretas de maghemita é evidenciada nas amostras arqueológicas, principalmente, pelo pico a $735\text{-}740\text{ cm}^{-1}$, que sofre um deslocamento, que pode ser por razões semelhantes ao que ocorre com a magnetita, ou seja, devido a substituição isomórfica de Al, Ti, Mn na estrutura cristalina que proporcionariam alterações nos modos vibracionais.

4. DISCUSSÃO

4.1 ORIGEM *IN SITU* VS. ORIGEM *EX SITU* DE NÓDULOS DE Fe E IDENTIFICAÇÃO DE MAGNETITAS UTILIZANDO ESPECTROSCOPIA RAMAN

Os resultados da micromorfologia revelam que os nódulos de ferro são comuns a frequentes (Tabela 1) em todas as lâminas. Este resultado corrobora com Sousa et al. (2015) (capítulo II) que através de análise estatística de agrupamento (AA) e de componentes principais (ACP) apontam para a correlação significativa entre susceptibilidade magnética, carbono orgânico do solo, K, P e Ca disponível. Esta correlação reforça a interpretação de os nódulos serem feições pedológicas com gênese vinculadas a atividades de se fazer fogueiras. Se estes nódulos fossem de origem coluvial, dificilmente estariam relacionados às características químicas apontado por Sousa et. al. (2015)

Há grande variedade na tipificação dos nódulos de ferro (Tabela 1), com predominância de nódulos nucléicos que claramente utilizam o quartzo que compõe a fração grossa do solo para se nuclearem, mais uma evidência que sugere que tais nódulos são feições pedológicas geradas *in situ* (Figura 4). Se estes nódulos fossem colúvios provenientes de outras litologias, o quartzo encontrado em seu interior não seria o quartzo com as mesmas características como o presente na matriz do solo.

A grande variedade na tipificação dos nódulos de Fe (Tabela 1; Figura 4) indica variação de intensidade dos processos redoximórficos que levaram a gênese desses nódulos. Este fato corrobora a interpretação de serem nódulos pedogênicos, e, não herdados dos clastos de granito bem como de rochas vulcânicas básicas existentes na formação Jequitai. Se estes nódulos fossem nódulos herdados de materiais litogênicos, possivelmente seriam encontrados em menores quantidades, bem como menor seriam a variabilidade em sua tipologia, devido a maior homogeneidade dos processos litogênicos que seriam responsáveis pela sua gênese. Além do mais, se estes nódulos fossem colúviais dificilmente a correlação apontada por Sousa et. al. (2015) entre susceptibilidade magnética, nódulos de Fe, K, Ca, P e COS seria encontrada. A existência de nódulos típicos e nucléicos de formato alongado e amiboidais não permitem imaginar processos de transporte, indicando que foram gerados *in situ*.

Nota-se também (Figura 3), que em quase a totalidade das vezes nas quais os

nódulos são observados há fragmentos de carvões e micro-carvões em sua proximidade, inclusive em níveis estratigráficos nos quais o uso do abrigo foi menos intenso, o que reforça a hipótese da relação do fogo com a existência dos nódulos de ferro pirogênicos, Sousa et. al. (2015).

É importante ressaltar que não foi observado a formação da maghemita devido à oxidação térmica proporcionada pela potência do laser na amostra de referência (Figura 4). Soler et. al. (2007) demonstraram a co-existência de maghemita e hematita para potência de laser próximas de 2,4 mW, e nos experimentos feitos neste trabalho utilizou-se o laser com potência abaixo de 2 mW para as medidas realizadas nas amostras arqueológicas. Portanto, considera-se que com as condições experimentais utilizadas neste trabalho, a maghemita identificada nas amostras arqueológicas (Figura 5) são de origem pedogênica e não derivada da oxidação térmica promovida pelo laser.

Naturalmente, em solos e sedimentos a hematita é originada pela oxidação da magnetita, e também da maghemita (Cornerl & Schwerthmann, 2003). No espectro da figura 5, a hematita identificada tem origem natural, como também pode ser originada da oxidação térmica provocada pela energia do laser, que não é completamente desconsiderada. No entanto, se houve esta oxidação térmica, esta gerou apenas hematita e não maghemita já que a geração desta fase mineral devido à oxidação térmica não foi observada nas medidas da amostra de referência (Figura 4). A origem da maghemita identificada nos espectros de amostras arqueológicas da figura 5, é atribuída ao processo de maghemitização, ou seja, a oxidação natural da magnetita que é termodinamicamente instável nas condições de pH ácido do solo.

4.2 FORMAÇÃO E ALTERAÇÃO DE MAGNETITAS ANTROPO-PEDOGÊNICAS EM FOGUEIRAS EM SÍTIOS ARQUEOLÓGICOS

Os minerais magnéticos em solos de sítios arqueológicos (magnetita e maghemita) são originados da queima de material composto por ferro junto de uma fonte redutora. Esta fonte redutora pode ser qualquer material rico em carbono que tem a função de fornecer elétrons para a redução do ferro (Cornerl & Schwerthmann, 2003), tais como: a própria matéria prima usada para acender a fogueira; o refugo alimentar atirado ao fogo, bem como a matéria orgânica contida no solo que serviu de base para se instalar a fogueira.

A formação dos minerais magnéticos deve-se à dissolução/reprecipitação e alterações cristalográficas de minerais oxídicos e de materiais fontes de Fe ocasionada pelo ambiente redutor, propiciada pelas altas temperaturas originadas pelo fogo. Neste caso, os processos geoquímicos que guiam a formação de diferentes fases minerais, estão associados à geoquímica de moderadas a altas temperaturas (entre 500 e 1000 °C).

O processo de redução de óxidos de Fe mais antigo que o Homem domina, é intitulado de redução carbotérmica (L'vov, 2000) e vem sendo sistematicamente utilizado e difundido pelas sociedades humanas desde a idade do Ferro a cerca de 1.200 anos AC (Childe, 1966). Por esta razão a termodinâmica e cinética de alteração é bem conhecida pela ciência. Este processo utiliza pelotas de óxidos de Fe com uma fonte redutora sólida, madeira, carvão vegetal ou mineral. A redução ocasionada pelo carbono ocorre quando o óxido a ser reduzido é menos estável do que o óxido de carbono mais estável (eq. 1), ou seja, apresenta variação negativa de energia livre Gibbs e a reação ocorre espontaneamente (Gaskell, 1940)



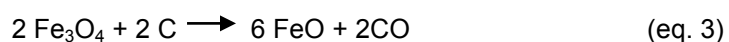
Além da redução carbotérmica que será ocasionada pela queima da madeira, carvão, matéria orgânica do solo, refugo alimentar, etc, há o processo de redução metalotérmica (Vignes, 2011), que é quando óxidos estáveis são reduzidos por óxidos menos estáveis. Como o solo é um corpo complexo, composto por fração orgânica, mas, sobretudo, predominando a fração mineral, tais como óxidos de Si, Ti dentre outros, é lícito pensar que estes materiais não serão excluídos do processo de redução dos óxidos de ferro, muito pelo contrário, eles participarão mesmo que com importância secundária. Além destes óxidos não se pode desprezar a existência de CaO, proveniente das cinzas (Regev et. al., 2010, 2011; Hale et. al., 2013) e do material ósseo comumente atirado em fogueiras.

Acredita-se que a participação da redução de óxidos de ferro por gases provenientes da combustão do carvão, normalmente CO, CO₂, terão participação secundária na redução dos óxidos de ferro e formação de magnetita, e sua ação será restrita aos primeiros centímetros de profundidade, a partir do contato do fogo com o solo, pelo fato de a combustão dos compostos orgânicos liberarem voláteis que

permanecerem por um tempo na atmosfera gasosa do solo, até serem liberados para a atmosfera.

Para o entendimento dos processos geoquímicos que ocorrem com os óxidos de ferro em ambientes de moderadas a altas temperaturas, no caso, fogueiras arqueológicas, é necessário o entendimento da termodinâmica da redução dos óxidos de ferro num sistema onde carbono e oxigênio estejam em equilíbrio (Vignes, 2011).

A redução da hematita para magnetita ocorrerá em temperaturas acima de cerca de 550 °C, e pode ser recristalizada em wustita em temperaturas acima de 670 °C. Haverá formação de ferro metálico em locais onde o calor produzido atingir valores acima de 700 °C (Vignes, 2011). É importante salientar que quanto maior a temperatura maior a pressão parcial de CO e CO₂, ou seja, mais C é consumido do sistema. Então para que haja a redução e recristalização de novas fases minerais, é necessário que a demanda por carbono seja atendida (eq. 2, 3 e 4)



Assim que a fogueira se extingui, o ambiente gradativamente se torna oxidante, então as condições termodinâmicas que direcionarão as alterações mineralógicas que se seguem são determinadas pelo pH e o potencial de redução (Eh) ou (atividade de elétrons (*pe*)), (Figura 7). A compreensão das alterações cristalográficas que se seguem, baseia-se no entendimento dos diagramas de estabilidade de fases minerais em solos e sedimentos, elaborados a partir dos dados de pH e *pe*. Neste caso, todas as reações ocorrem dentro do campo de estabilidade da água e oxigênio sob temperatura e pressão ambiente.

A magnetita obtida em um sistema termodinâmico de altas temperaturas será instável em condições naturalmente oxidantes da atmosfera ambiente (Figura 7). Tenderá a ser oxidada e recristalizada em novas fases minerais. A partir da figura 6 (construída utilizando aos equilíbrios químicos contidos no material suplementar) pode-se observar a magnetita em equilíbrio com a goethita, óxido de Fe amorfo (Fe(OH)₃) e maghemita. A magnetita é a fase mineral de menor instabilidade, sendo naturalmente convertida em fases minerais mais estáveis: maghemita, goethita ou

hematita.

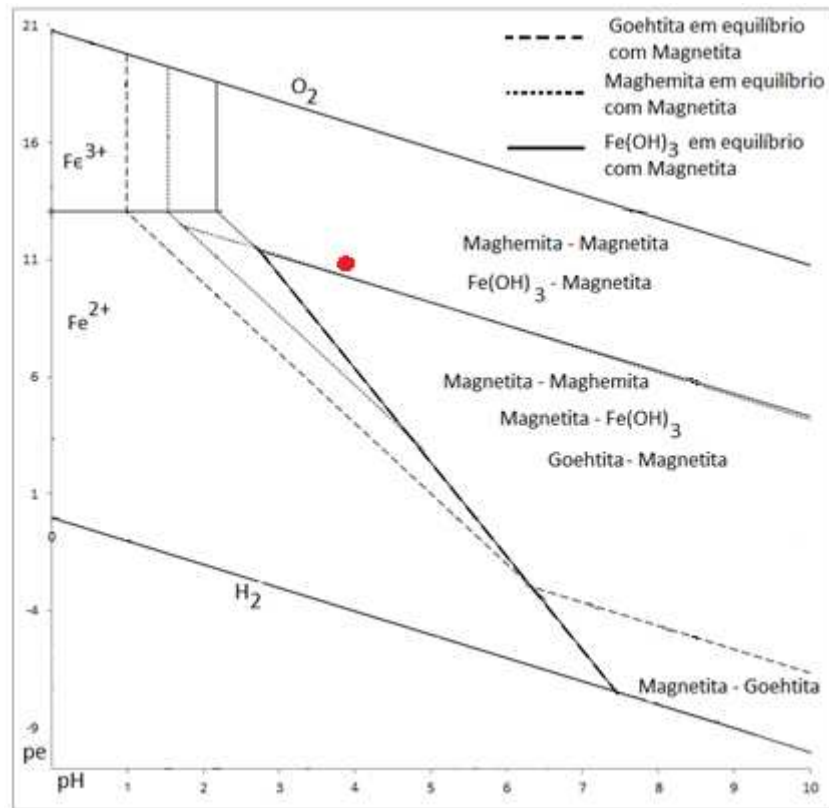


Figura 7 – Diagrama de equilíbrio químico entre diferentes fases minerais de ferro e magnetita. O ponto indica o equilíbrio químico entre magnetita e maghemita para o pH da amostra delgada (pH 4.59). Observa-se que para o pH da amostra há tendência de as magnetitas sofrerem oxidação e se converterem em maghemitas (diagrama construído a partir das equações presentes no material suplementar).

À medida que o ambiente se torna mais oxidado (elevação dos valores do pe), a magnetita naturalmente tenderá a se converter em maghemita (Figura 7). Na figura 7 o ponto vermelho indica o pH do solo na qual foi retirada a amostra analisada (pH 4,52 retirado de Sousa et. al., 2015, capítulo II), percebe-se que não há tendência da manutenção da magnetita no solo. Por outro lado, observa-se que para valores de pH a cerca de 4,5, haverá tendência da magnetita se converter em maghemita, goethita, hematita ou mesmo em fases mais amorfas como $Fe(OH)_3$, a depender da fase mineral que controla a solubilidade do Fe.

A persistência da magnetita no solo do sítio Bibocas II, como também em qualquer ambiente, dependerá do tamanho das formas nucleadas. Nódulos de maior tamanho, formados em condições de maior disponibilidade de ferro e carbono (eqs. 2, 3, 4), bem como encapsulados dentro de carvões e microagregados, irão persistir no ambiente, devido à proteção física dos processos de oxidação.

Na figura 8 que representa a deconvolução dos espectros das amostras arqueológicas, é possível observar a alteração da magnetita pedogênica. As figuras 8 A e 8 B, mostram a deconvolução dos espectros obtidos em amostras de nódulos magnéticos de nível arqueológico datado de 1.170 anos +/- 30 AP. Pelas figuras 7 C e 7 D é possível observar os espectros obtidos em amostras de nódulos magnéticos identificados em lâminas delgadas de nível estratigráfico datado de 8.570 +/- 30 anos AP.

Em todos os espectros da figura 8, as bandas destacadas em linha preta representam o pico da magnetita formada em ambiente redutor de fogueiras arqueológicas. Os picos destacados com linha vermelha contínua representam os modos vibracionais da maghemita, enquanto os picos destacados em linhas tracejadas vermelhas indicam a fase mineral hematita. Os outros picos representam os demais modos vibracionais das fases minerais presentes na amostra.

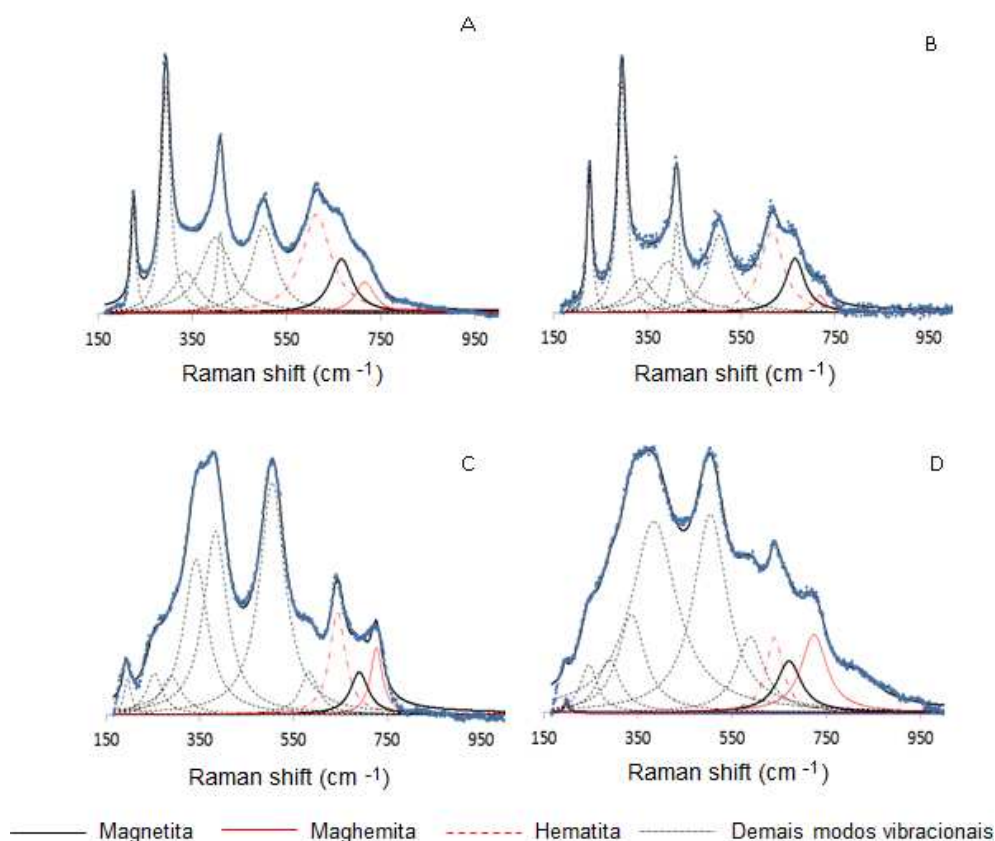


Figura 8 – Deconvolução dos espectros Raman de amostras arqueológicas da figura 5. As figuras 8A e B representam espectros de diferentes amostras de concreções magnéticas do nível estratigráfico III datado de 1.170 anos AP. Na Figura 8C e D observam-se espectros de amostras em lâminas delgadas. As bandas destacadas em preto referem-se a magnetita, as bandas indicadas em linhas vermelhas contínuas são referentes a maghemita, enquanto que as bandas em linhas vermelhas pontilhadas indicam a presença de hematitas.

Na figura 8 é possível observar que a alteração dos minerais magnéticos do sítio Bibocas II, nos quais a magnetita (Fe_3O_4) é convertida para maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), e/ou se recristaliza em hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$). Ao comparar a figura 8 A e 8 B com a Figura 8 C e 8 D, observam-se que os modos vibracionais referentes a magnetita vão se tornando mais discretos, e aqueles referentes à maghemita se tornam mais evidentes para os níveis estratigráficos datados a 8.570 anos AP, o que aponta para o processo de maghemitização (Dunlop & Ozdemir, 1997).

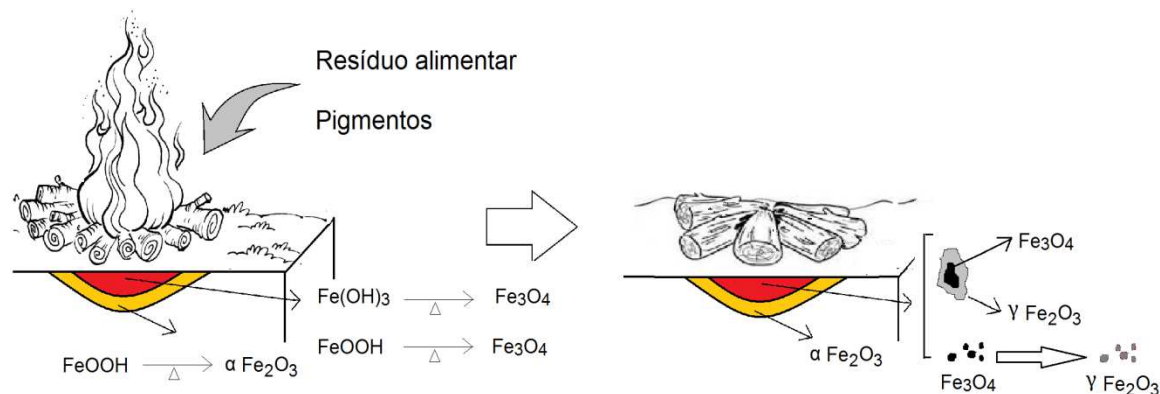


Figura 9 – Representação esquemática das transformações ocorridas com os óxidos de ferro e a formação da magnetita originada de diferentes fontes em ambiente de fogueira. A área marcada em vermelho representa a região de maior temperatura durante a queima atingindo temperaturas próximas a $800\text{ }^\circ\text{C}$, ocorrendo a recristalização da magnetita e possivelmente wustita. A área marcada em amarelo representa a região na qual a temperatura atinge valores próximos a $400\text{ }^\circ\text{C}$ na qual ocorre a perda da água estrutural da goethita e a formação da hematita, mineral que também apresenta caráter magnético, com possibilidade de formação de magnetitas a temperaturas acima de $450\text{ }^\circ\text{C}$. A partir do momento em que a fogueira se apaga e o ambiente se torna mais oxidante as magnetitas tenderão a se oxidar em maghemitas. As concreções magnéticas de tamanhos maiores tenderão a preservar as magnetitas em seu interior. Os Dados de diferenciação entre temperaturas no solo foram extraídos de Vilagran (2012).

As fontes de Fe que originaram os minerais magnéticos identificados no espectro Raman, estão vinculadas à mineralização da biomassa vegetal e animal queimadas nas fogueiras; dos minerais contidos no solo que serviu de base para a fogueira; e também dos fragmentos de pigmentos utilizados para a pintura do paredão do abrigo e que eventualmente são encontrados no piso. Este ferro reduzido em ambientes de fogueiras se cristaliza em diferentes fases minerais, vinculadas às diferentes temperaturas relacionadas à distância do centro da fogueira (Figura 9).

Dentre as fases minerais magnéticas formadas, destaca-se a magnetita, que devido sua instabilidade em ambientes ácidos e oxidantes, sofre oxidação e se converte em maghemita ou hematita. A magnetita gerada em fogueiras de maior duração, ou talvez submetida a novos processos de queima, tenderá a ter maiores

tamanhos, devido a maior oferta de ferro, carbono e tempo para as reações (Figura 9). Estas, devido ao encapsulamento, se preservam no interior da estrutura enquanto a sua face externa é oxidada e recristalizada em maghemita, hematita ou goethite, indicando processos mais intensos de alteração, ou, maior tempo de exposição às intempéries. As magnetitas de menores tamanhos, facilmente são oxidadas e se convertem em maghemita ou hematita.

5. CONCLUSÃO

Com o uso de técnicas de micromorfologia, foi possível comprovar a hipótese de que os nódulos de Fe encontrados no solo do sítio Bibocas II são feições pedológicas amorfas (nódulos de origem pedogênica) originados *in situ*, os quais o quartzo encontrado na própria matriz do solo compõe o interior dos nódulos nucléicos, concêntricos e pseudomórficos. A grande variabilidade na tipificação de tais feições pedológicas aponta para diferentes intensidades de atuação dos processos redoximórficos relacionados à queima de material orgânico juntamente com uma fonte de Fe.

O uso da espectroscopia micro-raman revelou-se uma ferramenta adequada para caracterização das fases minerais mistas e discretas presentes em tais nódulos, o que possibilita a caracterização e estudo de alteração e gênese de minerais no solo. Sua utilização em lâminas delgadas possibilita caracterizar as fases minerais no ambiente na qual se encontram, contextualizando assim, o ambiente e os processos que levaram sua gênese. Com o uso da espectroscopia micro-Raman foi possível a identificação da formação da magnetita fora do ambiente litogênico no qual minerais do grupo do espinélio fazem parte considerável da composição mineralógica da rocha.

Sua gênese está vinculada às atividades humanas de se fazer fogueiras, podendo ser caracterizadas como minerais antro-pedogênicos, uma vez que sua gênese nada tem a ver com o ambiente litogênico, e nem decorre de processos redoximórficos pedogênico. Estão diretamente vinculadas às atividades de populações Humanas relacionadas às práticas de se fazer fogueiras que induzem alteração nos processos de redução e oxidação.

A magnetita formada em microambiente com maior disponibilidade de ferro e carbono poderá se nuclear em tamanhos maiores, o que levará a proteção física e sua

preservação. Devido à sua instabilidade termodinâmica, a magnetita tenderá a ser oxidada em maghemita, ou, recristalizada em hematita.

REFERÊNCIAS

- CHAVES, M. L. S. C.; ANDRADE, K. W.; BENITEZ, L. Geologia Integrada das Folhas Jequitaí, Bocaiúva e Montes Claros (1:100.000), norte de Minas Gerais. **Genomos**. v. 19, n. 2, p. 7, 2011.
- CHILDE, Gordon, V. **O que aconteceu na história**, Zahar editores, Rio de Janeiro, 295 pp, 1966
- CHOWDHURY, S. R.; YANFUL, E. K.; & PRATT, A. R., Chemical states in XPS and Raman analysis during removal of Cr(VI) from contaminated water by mixed maghemite-magnetite nanoparticles. **Journal of hazardous materials**, 246:256 pp, 2012.
- CLARK, R. J. H. & CURRI, M. L. The identification by Raman microscopy and X-ray diffraction of iron-oxide pigments and of the red pigments found on Italian pottery fragments, **Journal Molecular Structure**, 440, 105:111 pp. 1998.
- CORNERL & SCHWERTHMANN. **The Iron Oxides, Properties, Reactions, Occurrences and Uses**. Wiley-VCH. 2ª Edição, 695 pp. 2003
- CPRM. Companhia de Pesquisas de Recursos Minerais/Serviço Geológico do Brasil. Jequitaí-SE.23-X-C-II, Escala 1:100.000: nota explicativa/Mario Luiz de Sá C. Chaver, Leila Benitez – Minas Gerais: UFMG/CPRM,2007
- CROWTHER, J. Potential magnetic susceptibility and fraction conversion studies of archeological soils and sediments. **Archeometry**, 45: 685-701, 2003.
- DOWNS, R. T. & HALL-WALLACE, M. The American Mineralogist Crystal Structure Database. **American Mineralogist**, 88, 247:250 pp. 2003.
- DUNLOP, D. & OZDEMIR, O. **Rock Magnetism: Fundamentals and Frontiers**, Cambridge University Press, Cambridge, UK, 1997.
- EDWARDS, H. G. M.; FARWELL, D. W.; FARIA, D. L. A.; De, MONTEIRO, A. M. F.; AFONSO, M. C.; BLASIS, P. De, & EGGERS, S. Raman spectroscopic study of 3000-year-old human skeletal remains from a sambaqui, Santa Catarina, **Journal of Raman Spectroscopy** 17:22 pp, 2001.
- FABRIS, J. D.; JESUS FILHO, M. F.; COEY, J. M. D.; MUSSEL, W. and GOULART, A. T. Iron-rich spinels from Brazilian soils. **Hyperfine Interactions**, 110:23-32 pp, 1997.
- FABRIS, J. D.; COEY, J. M. D.; MUSSEL, W. Magnetic soils from mafic lithodomains in Brazil. **Hyperfine Interactions**, 114, 1998.
- FARIA, D. L. A.; SILVA, S. V.; OLIVEIRA M. T. J. Raman microspectroscopy of some iron oxides and oxyhydroxides. **Journal of Raman Spectroscopy**.; 28, 873:878 pp, 1997.
- FEITKNECHT, W. & GALLAGHER, K. J. Mechanisms for the oxidation of Fe₃O₄. **Nature**, 1970.

- GASKELL, David R., - **Introduction to the thermodynamics of materials**. 4th ed. 745 pp. 1940.
- GEHRING, U.; FISCHER, H.; LOUVEL, M.; KUNZE, K., & WEIDLER, P. G. High temperature stability of natural maghemite: a magnetic and spectroscopic study. **Geophysical Journal International**, 179 (3), 1361:1371 pp, 2009.
- GUO, C.; HU, Y.; QIAN, H.; NING, J.; & XU, S. Magnetite (Fe₃O₄) tetrakaidecahedral microcrystals: Synthesis, characterization, and micro-Raman study. **Materials Characterization**, 62 (1), 148:151 pp, 2011.
- HANESCH, M. Raman spectroscopy of iron oxides and (oxy)hydroxides at low laser power and possible applications in environmental magnetic studies. **Geophysical Journal International**, 177(3), 941:948 pp. 2009. doi:10.1111/j.1365-246X.2009.04122.x
- HASKIN, L. A.; WANG, A.; JOLLIFF, B. L.; MCSWEEN, H. Y.; CLARK, B. C.; MARAIS, D. J.; Des, MCLENNAN, S. M.; TOSCA, N. J.; HUROWITZ, J. A.; FARMER, J. D.; YEN, A.; SQUYRES, ARVIDSON, S. W.; RAYMOND, E.; KLINGELHÖFER, G.; SCHRÖDER, C.; SOUZA, Jr. P. A.; MING, D.; GELLERT, W.; ZIPFEL, R. J.; BRÜCKNER, J.; BELL, J. F.; HERKENHOFF, K.; CHRISTENSEN, P. R.; RUFF, S.; BLANEY, D.; GOREVAN, S.; CABROL, N. A.; CRUMPLER, L.; GRANT, J.; SODERBLOM, L. Water alteration of rocks and soils on Mars at the Spirit rover site in Gusev crate **Nature** 436, 66-69 (7 July 2005) | doi:10.1038/nature03640
- JORIO, A.; RIBEIRO-SOARES, J.; CANÇADO L. G.; FALCÃO, N. P. S.; dos SANTOS, H. F.; BAPTISTA, D. L.; MARTINS FERREIRA, E. H.; ARCHANJO, B. S.; ACHETE, C. A. Microscopy and spectroscopy analysis of carbon nanostructures in highly fertile Amazonian anthrosoils, **Soil & Tillage Research** 122, 61:66 pp. 2012.
- L'VOV, V. Boris. Mechanism of carbothermal reduction of iron, cobalt, nickel and copper oxides. **Thermochimica Acta**, 360 109:120 pp. 2000.
- LI, S.; MEITZNER, G. D.; IGLESIA, E. Structure and site evolution of iron oxide catalyst precursors during the Fischer–Tropsch synthesis. **Journal Phys Chem B**, 50, 105:5743 pp. 2001.
- LIBERTI, P. A. & FEELEY, B. P. Analytical- and process-scale cell separation with bioreceptor ferrofluids and high-gradient magnetic separation. **ACS Symp Series**; 464, 268:288 pp. 1991.
- LUNA, A. S.; LIMA, C. A.; ROCHA, I.; WERICKSON, F. C.; ARAÚJO, R. J.; KUZNETSOV, A.; MARTINS FERREIRA, E. H.; BOQUÉC, R.; FERRÉC, J. Classification of soil samples based on Raman spectroscopy and X-ray fluorescence spectrometry combined with chemometric methods and variable selection, **Analytical Methods**, 2014.

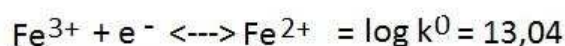
- LONGWORTH, G.; BECKER, L. W.; THOMPSON, R.; OLDFIELD, F.; DEARRING, J. A.; RUMMERY, T. A. Mossbauer and magnetic studies of secondary iron oxides in soils. **Journal of Soil Science**, 30, 93-110, 1979
- MACPHAIL, R. & CROWTHER, J. Soil micromorphology, chemistry and magnetic susceptibility studies at Huizui (Yiluo region, Henan Province, northern China), with special focus on a typical Yangshao floor sequence. **IndoPacific Prehistory Association Bulletin**, 27, 103:113. 2007. Retrieved from <http://discovery.ucl.ac.uk/47689/>
- NASONGKLA, N.; BEY, E.; REN, J. A. H.; KHEMTONG, C.; GUTHI, J. S.; Multifunctional polymeric micelles as cancer-targeted, mri-ultrasensitive drug delivery systems. **Nano Letters**, 6: 2427–30 pp. 2006.
- PEREZ, J. M.; SIMEONE, F. J.; TSOURKAS A.; JOSEPHSON L.; WEISSLEDER R. Peroxidase substrate nanosensors for MR imaging. **Nano Letters**, 4:119:122 pp. 2004.
- RIBEIRO-SOARES, J.; CANÇADO, L. G.; FALCÃO, N. P. S.; MARTINS FERREIRA, E. H.; ACHETE, C. A.; & JORIO, A. The use of Raman spectroscopy to characterize the carbon materials found in Amazonian anthrosoils. **Journal of Raman Spectroscopy**, 44(2), 283:289pp, 2013.
- SANTANA, G. P.; FABRIS J. D.; GOULART A. T.; SANTANA D. P. Magnetite and its transformation to hematite in a soil derived from steatite **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, 25:33-42 pp, 2001.
- SHEBANOVA, O. N.; & LAZOR, P. Raman study of magnetite (Fe₃O₄): laser-induced thermal effects and oxidation. **Journal of Raman Spectroscopy**, 34 (11), p.845:852, 2003.
- SLAVOV, L.; ABRASHEV, M. V.; MERODIISKA, T.; GELEV, C.; VANDENBERGHE, R. E.; MARKOVA-DENEVA, I.; NEDKOV, I. Raman spectroscopy investigation of magnetite nanoparticles in ferrofluids. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, 322(14), 1904:1911 pp, 2010.
- SMITH, G. D. & CLARK, R. J. Raman microscopy in archaeological science. **Journal of Archaeological Science**, 31(8), 1137:1160 pp, 2004.
- SOUSA, D. V.; KER, J. C.; RODET, M. J.; SCHAEFER, C. E. G. R.; TEIXEIRA, W. G. Pedoarqueologia em Abrigo Quartizítico, Sítio Bibocas II, Jequitaiá, Ocupação Humana no Holoceno inicial na Bacia do São Francisco. **Teoria e Sociedade**, 23.1, 167:197 pp, 2015.
- TITE, M. S. & MULLINS, C. E. Enhancement of magnetic susceptibility of soils on archeological sites. **Archaeometry**, 13: 209-219 pp, 1971.
- VASCONCELOS, B. N. F.; KER, J. K.; SCHAEFER, C. E. R. G.; PROUS, A.; ANDRADE, F. V. Antropossolos em sítios arqueológicos de ambiente cárstico no norte de Minas Gerais. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, 37:986:996 pp, 2013.

- VIANA, J. H. M.; COUCEIRO, P. R. C.; PEREIRA, M. C.; FABRIS, J. D.; FERNANDES FILHO, E. I.; SCHAEFER, C. E. G. R.; RECHENBERG, H. R.; ABRAHÃO, W. A. P.; MANTOVANI, E. C. Occurrence of magnetite in the sand fraction of an Oxisol in the Brazilian savanna ecosystem, developed from a magnetite-free lithology **Australian Journal of Soil Research**, 44, 71–83 pp, 2006.
- VIGNES, Alain. **Extractive Metallurgy 2: Metallurgical Reaction Processes**. Wiley-ISTE, 347 pp, 2011.
- WANG, A.; KUEBLER, K.; JOLLIFF, B.; HASKIN, L. A. Mineralogy of a Martian meteorite as determined by Raman spectroscopy. **Journal of Raman Spectroscopy**. 35: 504–514 pp. 2004
- WANG, A.; JOLLIFF, B. L.; HASKIN, L. A. Raman spectroscopy as a method for mineral identification on lunar robotic exploration missions. **Journal of Geophysical Research**, v. 100, n. E10, 189-199 pp, Outurbro 25, 1995.
- WORTH, F.; ELLWOOD, B. B.; & PETER, D. E. Magnetic and Geochemical Variations as Indicators of Palaeoclimate and Archaeological Site Evolution. **Journal of Archaeological Science**, 22(3), 409:415 pp, 1995. Retrieved from <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0305440385700404>

Material suplementar

Equações utilizadas para o cálculo da estabilidade mineral de acordo como pH da amostra. As constantes de equilíbrio foram retiradas de Lindsay (2001) e foi considerada $(Fe^{2+}) = (Fe^{3+}) = \log 10^{-3}$ de acordo com Lindsay (2001). Todas as reações foram consideradas dentro do campo de estabilidade da água.

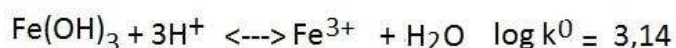
Fe^{2+} a Fe^{3+}



$$\log \frac{(Fe^{2+})}{(Fe^{3+})} = 13,04 - pe$$

$$pe = 13,04 - \log \frac{(Fe^{2+})}{(Fe^{3+})} \quad \text{Equação 1}$$

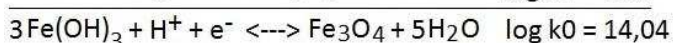
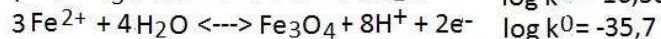
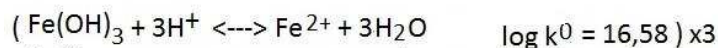
Fe^{3+} a $Fe(OH)_3$



$$pH = 1,18 - \log (Fe^{3+})$$

Equação 2

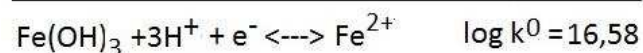
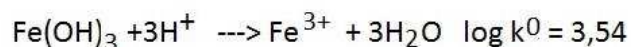
$Fe(OH)_3$ a Magnetita



$$pe = 14,04 - pH$$

Equação 3

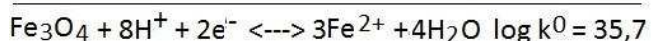
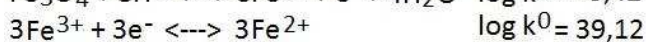
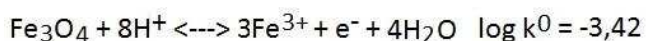
$Fe(OH)_3$ a Fe^{2+}



$$pe = 16,58 - 3pH - \log(Fe^{2+})$$

Equação 4

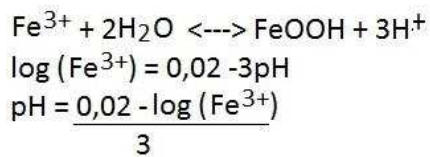
Magnetita a Fe^{2+}



$$pe = 17,85 - 4pH - 3/2 \log(Fe^{2+})$$

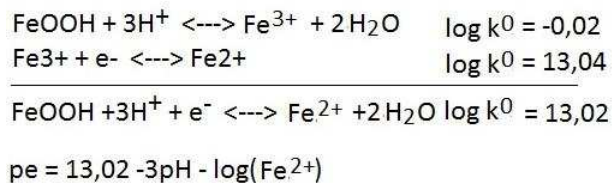
Equação 5

Fe³⁺ a Goethita



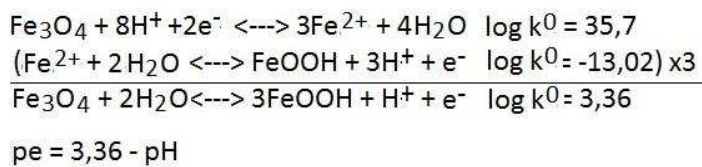
Equação 6

Goethita a Fe²⁺



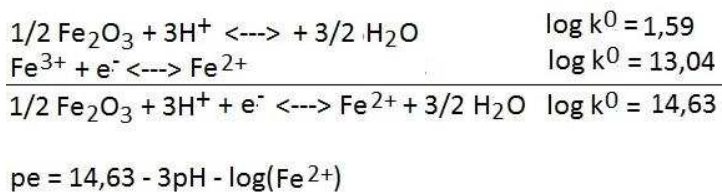
Equação 7

Magnetita a Goethita



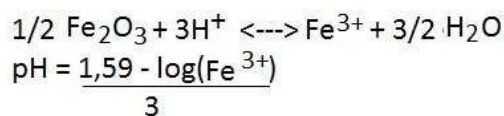
Equação 8

Maghemita a Fe²⁺



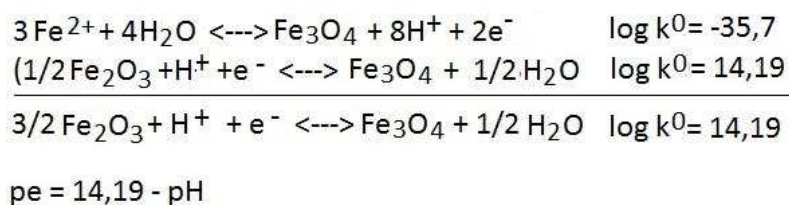
Equação 9

Maghemita a Fe³⁺



Equação 10

Maghemita a Magnetita



Equação 11

CAPÍTULO V

ARTIGO 4

**NANOESTRUTURAS DE CARVÕES “MODERNOS” E
“FÓSSEIS” ENCONTRADOS EM ANTROSSOLO BRASILEIRO:
ATERAÇÕES INTEMPÉRICAS**

NANOESTRUTURAS DE CARVÕES “MODERNOS” E “FÓSSEIS” ENCONTRADOS EM ANTROSSOLO BRASILEIRO: ATERAÇÕES INTEMPÉRICAS

RESUMO

A comunidade científica atribui a presença de *biochar* à capacidade de acumulação de carbono e à elevada adsorção de nutrientes em solos arqueológicos. Apesar deste tipo de material já ser conhecido há muito tempo, ainda existem lacunas no conhecimento de sua estrutura e comportamento ambiental. Este trabalho objetivou utilizar a espectroscopia Raman para obtenção de informações estruturais e identificar possíveis alterações em partículas de *biochar*. Para atingir este objetivo estudou-se partículas de *biochar* encontradas em um sítio arqueológico com uma janela temporal de cerca de 10.500 anos AP. A característica molecular, estrutural e relação sp_2/sp_3 da partícula de carvão é determinada no momento da queima, devido à temperatura, tempo e características do material a ser queimado. Durante os primeiros 2.000 anos AP, a fração amorfa é a mais alterada refletindo na diminuição dos defeitos referentes aos modos vibracionais da banda D1 em relação a da banda D4. Há alteração da proporção entre a fração organizada em relação a desorganizada. Esta alteração é indicada pelas razões ID/IG; ID2/IG e ID3/IG. Ao se comparar a relação ID/IG de partículas com tamanhos diferentes, porém no mesmo nível estratigráfico, observa-se claramente que há diferença no tamanho do cristalito, que é menor para as partículas menores, o que sugere processos de oxidação. Durante os quase 9.000 anos seguintes ocorreram poucas alterações, principalmente nas estruturas grafíticas. A banda G além de ter sua intensidade aumentada em relação à banda D, sofre um shift para a direita, indicando maior aglomeração das cadeias. A relação do shift para frequências maiores da banda G e os processos de intemperismo ficam claros ao relacionar a idade obtida por ^{14}C para o nível estratigráfico no qual a amostra foi coletada.

PALAVRAS CHAVE

Oxidação do carbono, Biochar, Espectroscopia Raman

1 - INTRODUÇÃO

Antrossolos (FAO, 2014) são solos que têm sua gênese vinculada a diferentes atividades humanas em épocas históricas ou pré-históricas. Seu estudo revela parte dos hábitos culturais e auxilia na compreensão de alguns dos modos de vida das populações responsáveis por sua gênese.

Nos dias atuais, as características dos Antrossolos que mais tem chamado à atenção da comunidade científica são sua capacidade de estocar grandes quantidades de carbono orgânico no solo e elevada capacidade de oferta de nutrientes para as plantas, o que tem sido atribuído a grande presença de material pirolisado no solo (Lehmann et. al., 2003; Schaefer et. al., 2004; Liang, et. al., 2006).

O estudo destas características é importante para se criarem tecnologias alternativas e eficazes para o sequestro de carbono e transferência de nutrientes no sistema solo-planta (Atkinson et. al., 2010; Bruges, 2010; Barrow, 2012). O foco dos estudos tem sido os solos conhecidos como “Terras Pretas de Índio” da região amazônica que são sítios arqueológicos a céu aberto com ocupações humanas datadas entre 800 e 2.000 anos Antes do Presente (AP) (Kern & Kampf, 1989; Kern & Costa, Prous, 1992; 1997; Woods & McCann, 1999; Glaser et. al., 2001; Lima et. al., 2002; Steiner et. al., 2007; Fraser et. al., 2011; Schmidt et. al., 2014).

No Brasil, as ocupações humanas mais antigas têm sido registradas entre o final do Pleistoceno (12.000 anos antes do presente, AP) e início do Holoceno (10.000 anos AP) e geralmente se encontram em abrigos ou grutas quartzítico ou calcárias (Prous & Fogaça 1999). Estas diferentes rochas proporcionam distintos ambientes de alteração. O intemperismo da rocha quartzítica origina um solo arenoso de pH ácido, (Sousa et. al., 2015, capítulo II) com boa condição de drenagem, favorecendo os processos de alteração (diagênese) de materiais orgânicos. Por outro lado, a rocha calcária leva à gênese de um solo com maiores teores de argila e com pH básico a alcalino (Vasconcelos et. al., 2013), que favorece a preservação de materiais de origem orgânica.

A comunidade científica atribui à presença de *biochar* a capacidade de acumulação de carbono e adsorção de nutrientes elevada (CTC) dos Antrossolos (Liang, et. al., 2006, Steiner et. al., 2007, Glaser & Birk, 2012). Recentemente tem havido crescente número de pesquisas que tentam reproduzir em laboratório *biochar* com características estruturais semelhantes, aos encontrados em solos arqueológicos,

com intuito de utilizá-los para melhoria das características químicas e físicas do solo, aumento do sequestro de carbono e conversão de resíduos em energia.

A queima de resíduos é uma das formas de aproveitamento energético, que contribui para a redução de seu volume, mitigando o seu impacto no ambiente. O uso da pirólise como forma de aproveitamento de resíduos tem se expandido em todo o mundo (Kirubakaran et. al., 2009), existindo grande variedade de materiais orgânicos que podem ser aproveitados, tais como palha de cereais, resíduos da indústria da madeira, lixo urbano e lodo de esgoto (Mohan et. al., 2006; Zhang et. al., 2010b). A utilização de resíduos orgânicos é um viés importante para a produção de energia e para a proteção ambiental.

Apesar dos materiais citados já serem conhecidos há muito tempo, ainda existem lacunas no conhecimento sobre a estrutura e comportamento ambiental de *biochar* elaborados a partir de resíduos de colheitas florestais e também encontrados naturalmente nos solos, informações que são importantes para subsidiar o desenvolvimento de tecnologias para o aproveitamento energético de resíduos, manejo do solo, mitigação do aquecimento global, dentre outras aplicações.

Estes materiais compostos de *biochar* conceitualmente podem ser entendidos como produto da combustão incompleta de material orgânico pirolisado com micro-estrutura grafitica (Glaser et. al., 2000), que possui uma fase organizada e outra desorganizada (Knight & White, 1989).

A fase organizada é atribuída a domínios nanografíticos poliaromáticos, que conferem a estabilidade estrutural e capacidade de permanência no ambiente. A fase desorganizada é a mais susceptível a alterações, sendo compostas por grupos carboxílicos e alifáticos (Knight & White, 1989; Cohen-Ofri et. al., 2006) responsáveis por gerarem cargas e adsorver nutrientes. O estudo da nano-estrutura de carvões em Antrossolos é um viés importante para compreender a organização estrutural e molecular destes materiais, a evolução das estruturas, o tratamento térmico ao qual foram submetidos e conseqüentemente sua reatividade.

A espectroscopia raman é uma técnica não destrutiva comumente utilizada para estudos de formas de carbono em ciência dos materiais (Cançado et. al., 2006; Dresselhaus et. al., 2007, 2010; Ferrari, 2007; Ferrari & Robertson, 2004; Jório et. al., 2003; Sadezky et. al., 2005; Wopenka et. al., 2013) e ampla aplicação em arqueologia (Bertoluzza et. al., 1997; Bicchieri, 2002; Clark et. al., 1995, 1997; Edwards et. al., 1999, 2011). Recentemente tem sido utilizada para estudos de nano-

estruturas de carvões (*biochar*) em Antrossolos (Cohen-Ofri, 2006; Ribeiro Soares et al., 2013).

Dentre outras bandas no espectro Raman dos materiais carbonosos grafiticos, as chamadas bandas D e G se destacam. A banda G é uma assinatura Raman de materiais grafiticos e está associada à vibração dos átomos de carbono tangencialmente ao plano do grafeno. Com simetria E_{2g} , esta banda aparece em torno de 1580 cm^{-1} e indica a presença de domínios sp^2 organizados (Tuinstra e Koenig, 1970; Dresselhaus et. al., 2007). Enquanto que a banda D está relacionada a defeitos associados à quebra da simetria hexagonal dos átomos de carbono na folha de grafeno. Ao contrário da banda G a frequência desta banda depende da energia de excitação e reflete a dispersão eletrônica linear do grafeno em torno dos pontos de Dirac. Para as medidas Raman efetuadas utilizando linha de excitação de 514 nm, a banda D do grafeno/grafite encontra-se em torno de 1350 cm^{-1} . A relação entre as intensidades da banda D e G pode fornecer uma boa estimativa da quantidade de defeitos numa amostra grafitica.

No entanto, para materiais altamente desorganizados, outras bandas são induzidas por outros tipos de defeitos na rede cristalina e aparecem como picos de primeira ordem em torno de 1150 (D4), 1530 (D3) e 1600 cm^{-1} (D2). (Sheng, 2007).

O estudo de nano-estruturas de carbono é importante por fornecer informações relevantes sobre a dinâmica das alterações das partículas de carvão (*biochar*) no ambiente, pois seus efeitos, processos e alterações ainda não são compreendidos em sua plenitude.

Para compreender a dinâmica do carvão no ambiente, é necessária uma abordagem que contemple longo gradiente temporal (ex. todo o Holoceno 10.000 anos AP), com amostras coletadas em um mesmo sítio arqueológico, excluindo desta forma a variabilidade de dados originados das distintas condições de ambiente (rocha, clima, drenagem, pH, microrganismos).

O objetivo deste trabalho é estudar as alterações das nanoestruturas de carvões arqueológicos, ocasionadas pela interação do carvão com o meio ambiente. Para isto, foram coletados fragmentos de carvões em diferentes níveis estratigráficos, que correspondem a diferentes idades em solos do sítio arqueológico Bibocas II, localizado no município de Jequitaiá, planalto central brasileiro. Este sítio é desenvolvido em abrigo quartzítico e possui ocupações de populações humanas caçadoras coletoras, datadas por ^{14}C de 10.500 anos AP, à ocupações históricas do

início do século XX. Seu solo tem pH ácido com o mínimo de 3,95, apresenta baixo teor de argila com o mínimo de 12 % (ver capítulo II; Sousa et. al., 2015). São encontradas raízes, ninhos de vespas e outros vestígios de atividade biológica, condições estas que favorecem o intemperismo e a alteração de estruturas orgânicas.

2 - CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS

2.1 - PRODUÇÃO DE CARVÃO EM FORNO MUFLA

Resíduo florestal de eucalipto (casca) foi utilizado como material para produção de carvão (*biochar*) para ser comparado ao encontrado no sítio arqueológico. Este material foi seco em estufa de circulação forçada de ar a 70 °C, até atingir massa constante, em seguida o material foi moído e passado em peneira de 2 mm de abertura de malha para obter amostra homogênea. A pirólise foi feita em forno tipo mufla com as amostras condicionadas em cadinhos de porcelana fechados. As temperaturas de pirólise foram 300, 400, 550, 700, e 1.000 °C permanecendo nestas temperaturas por 10 minutos. A taxa de aquecimento foi de 10 °C/minuto até atingir a temperatura final.

2.2 – AMOSTRAS

As amostras obtidas do sítio arqueológico foram coletadas aleatoriamente como fragmentos de carvões da fração areia grossa dos seguintes níveis estratigráficos: Superfície, com ocupações humanas do final do século XIX, e século XX; Nível II (610 anos AP); III (1.170 anos AP); IV superior; IV médio; IV inferior (amostras não datadas), V médio (8.580 anos AP); V inferior (9.560 anos AP) e VI inferior (10.470 anos AP) (Tabela1). Os carvões coletados foram lavados com água deionizada, em seguida secos em estufa a 40 °C e foram montadas lâminas de vidro com três amostras coletadas ao acaso de cada nível estratigráfico. Uma amostra indeformada entre os níveis II e III foi coletada e impregnada em resina epóxi, feito então uma lâmina de solo usando a metodologia descrita em Bullock et. al., 1985.

Tabela 1: Amostras utilizadas no trabalho.

Origem	Tratamento térmico	Idade C ₁₄	Amostras (ID)
Casca eucalipto	400	Atual	400
Casca eucalipto	550	Atual	550
Casca eucalipto	700	Atual	700
Casca eucalipto	1000	Atual	1000
Carvão da Superfície do Sítio arqueológico Bibocas II	--	Atual	0
Carvão do nível I do Sítio arqueológico Bibocas II (4 a 6 cm de profundidade)	--	610 +/- 30	1
Carvão do nível III do Sítio arqueológico Bibocas II (10 a 21 cm de profundidade)	--	1.170 +/- 30	2
Carvão do nível IV superior do Sítio arqueológico Bibocas II (21 cm de a 35 cm)	--	Nd	3
Carvão do nível IV médio do Sítio arqueológico Bibocas II (35 a 42 cm)	--	Nd	4
Carvão do nível IV inferior do Sítio arqueológico Bibocas II (42 a 50 cm)	--	Nd	5
Carvão do nível V médio do Sítio arqueológico Bibocas II (63 a 115 cm)	--	8.580 +/- 50	6
Carvão do nível V inferior do Sítio arqueológico Bibocas II (131 a 145 cm)	--	9.560 +/- 80	7
Carvão do nível VI do Sítio arqueológico Bibocas II (145 a 150 cm)	--	10.470 +/- 80	8
Fragmento de carvão em lâmina de micromorfologia do nível II	--	610 +/- 30	
Fragmento de carvão em lâmina de micromorfologia do nível II	--	610 +/- 30	

Nd – Não datada

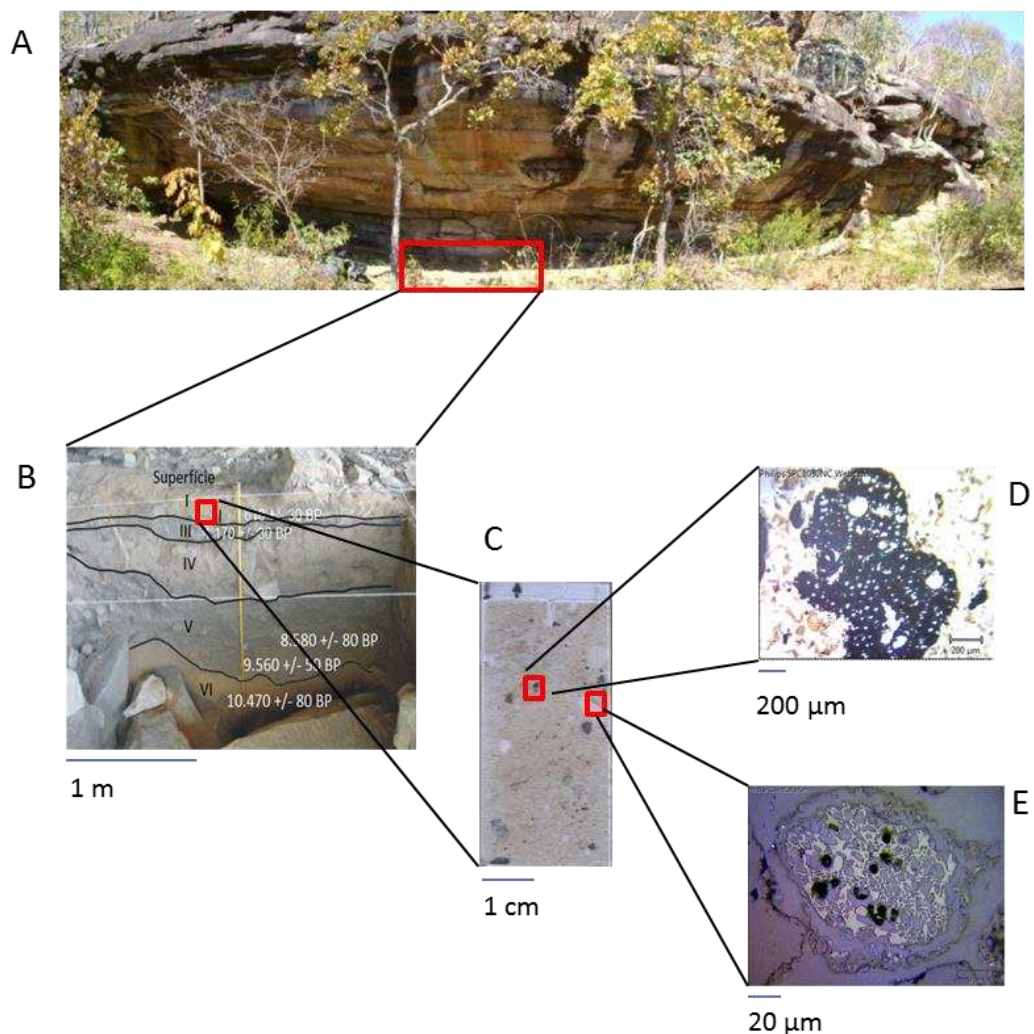


Figura 1 –Da paisagem, Sítio Arqueológico, ao micrômetro (partícula de carvão). A – Sítio arqueológico Bibocas; B – Perfil estratigráfico da escavação 1,45 m de profundidade; C – Lâmina de Micromorfologia do nível II; D, E – fragmento de carvão 1 e 2 analisados em transecto.

2.4 – DIFRATOMETRIA DE RAIOS – X

Neste trabalho foi utilizado um difratômetro de Raios-X (XRD) para investigar a cristalinidade, estrutura e tamanho do cristalito das amostras submetidas a diferentes tratamentos térmicos. Os padrões de difração foram obtidos usando um difratômetro Bruker D8 Discover equipado com radiação $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda = 1.5418\text{\AA}$). As medidas foram realizadas a temperatura ambiente com intervalo 2θ variando entre 5° e 70° com velocidade de $0.02^\circ/\text{s}$.

2.5 – ESPECTROSCOPIA RAMAN E PROCEDIMENTOS DE AJUSTE

As medidas Raman foram feitas em um espectrômetro micro Raman inVia da Renishaw, em condições ambientes. A fonte de excitação utilizada foi laser de

argônio de comprimento de onda em 514,5 nm. Os espectros foram obtidos utilizando objetiva de 50X e NA= 0,75 com potência de 0,3 mW sobre a amostra resultando num *spot* da ordem de 1µm de diâmetro. Foram analisados 4 fragmentos de carvões em “*cros section*”, em lâminas de micromorfologia, caminhando-se da borda em direção ao centro da partícula.

A linha de base dos espectros foi extraída por meio de uma função linear, sendo utilizadas 6 bandas para o ajuste, duas Gaussianas (D e G) e quatro Lorentzianas (D2, D3, D4, D5). Para o ajuste e deconvolução dos dados há opção de se fazer um ajuste simples com apenas duas Lorentzianas, ou, duas Gaussianas, quando se espera distribuição aleatória dos tempos de vida dos fônons em materiais altamente desordenados (Ferrari & Ribertson, 2000). Quando o objetivo é identificar as sutis nuances do espectro há opção de se fazer um ajuste com as 5 bandas (G, D1, D3, D3, D4) (Sadesky et. al., 2005; Sheng, 2007; Ishimaru et. al., 2007; Knauer et. al., 2009; Hawaldar et. al., 2012) é o mais adequado como mostra a Figura 2. A banda D5, em 1700 cm^{-1} , foi inserida para garantir maior precisão no ajuste. A tabela 2 mostra informações gerais sobre cada uma das bandas.

O cálculo do tamanho do cristalito foi realizado utilizando a equação de Tuinstra e Koenig (1970) na qual $L_a = A \times (IG/ID)$; em que A é uma constante que depende da energia do laser, e para laser de 514,5 nm, A é equivalente a 44 \AA .

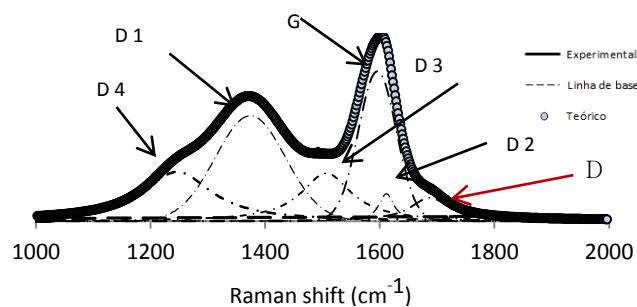


Figura 2 – Exemplo do ajuste (fitting) feito nas amostras utilizadas neste trabalho

Tabela 2: Informações gerais sobre as bandas utilizadas neste trabalho

Band	Raman Shift (cm-1) Initial position in carbon materials			Vibration Mode	Phonon Type	Ajust Model	Source
	Soot	Disorded Graphite	HOPG				
G	1580 s	1580 s	1580 s	Ideal Graphite Lattice (E2g –Simetry) sp2 in rings and chains	iTO, LO	Gaussian	Tuinstra F, Koenig (1970); Wang Y, et. al.(1990) ; Ferrari & Robertson (2000, 2004) Dresselhaus et. al. 2007
D1 (D)	1350 vs	1350 m	-	Dissorded graphite lattice (A1g-Simetry) sp2 in rings	iTO	Gaussian	Tuinstra F, Koenig (1977); Wang Y, et. al.(1990) Dresselhaus et. al. 2007
D2 (D')	1620 s	1620 w	-	E2g Simetry	LO	Lorentzian	Wang Y, et. al.(1990)
D3 (D'', A)	1500 m	-	-	Amorphous Carbon		Lorentzian	Jawhari T, et. al. (1995); Wang Y, et. al. (1990) Dippel B, et. al. (1999)
D4 (I)	1180 w	-	-	Dissorded carbon (A1 symetry) polynes, ionic impuries sp2-sp3, or C=C or C-C streching		Lorentzian	Al-Jishi R & Dresselhaus G (1982); Cuesta et. al. (1999)
D5	1700 w			C=O		Lorentzian	

2.5 – MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

As Amostras foram recobertas por grafite e analisadas em microscópio eletrônico de varredura da marca JEOL modelo 6010LA acoplado a espectrômetro de energia dispersiva (EDS) As leituras foram feitas com aceleração de 15 Kv e corrente de 20 A

2.6 – ANÁLISE ESTATÍSTICA

Com o objetivo de encontrar algum padrão nos dados que apontem para a influência do intemperismo na alteração estrutural das amostras analisadas, foram feitas as seguintes análises estatísticas multivariadas: análise de agrupamento (AA) e análise de componentes principais (ACP). Na AA foi utilizado como *Amalgamation rule* a *Single Linkage*, e como medida de distância entre as amostras foi utilizada a distância euclidiana. A ACP foi realizada baseando-se na matriz de covariância. Para análise estatística foi utilizado o software Statistica 7.0.

3 – RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1 – ALTERAÇÕES NANOESTRUTURAIS EM BIOMASSA VEGETAL PIROLISADAS A BAIXAS TEMPERATURAS

A alteração estrutural que a biomassa sofre durante o processo de pirólise

pode ser observada na figura 3. Na figura 3A nota-se o estreitamento dos picos de DRX referentes aos planos hkl (002), (004) e (100) do carbono, conforme se eleva a temperatura de pirólise, bem como a cristalização e destruição de diferentes minerais. A figura 3B indica que com o aumento da temperatura há diminuição dos valores da largura do pico a meia altura para os respectivos planos hkl, dados que apontam para o aumento da cristalinidade (aumento do componente grafítico) com o incremento na temperatura.

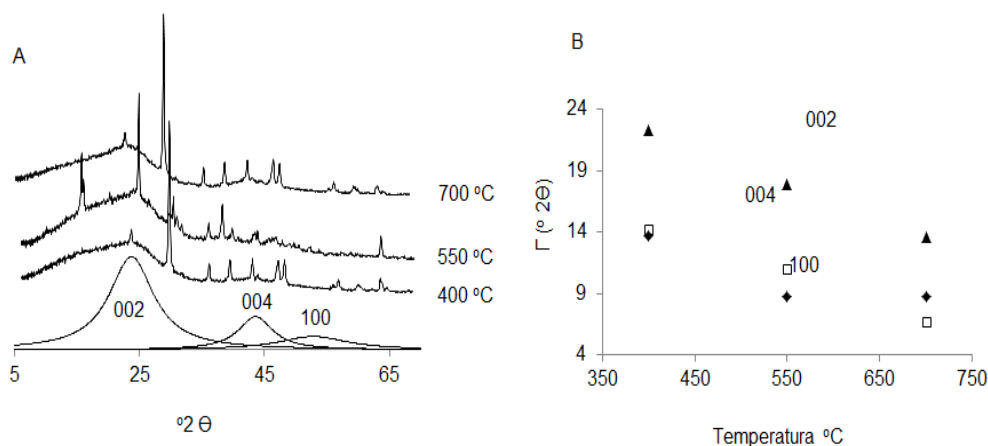


Figura 3 - (A) Difratomogramas de raios-X para amostras de carvão obtidas a partir da casca de eucalipto pirolisada a 400, 550 e 700 °C. A curva a baixo do difratograma de 400 °C representa um ajuste considerando apenas os planos hkl 002, 004 e 100 do grafite ; B – Largura da Base do Pico a Meia Altura em 2θ para os planos hkl 002, 004, 100.

A figura 4A mostra os espectros Raman para as amostras de carvão em diversas temperaturas e evidencia que a queima da biomassa vegetal leva a reorganização das estruturas de lignina-celulose em estruturas poliaromáticas com a consequente organização em estruturas grafíticas, assim como também mostrado por Darmstadt et. al., (2000); Eckemeier et. al., (2007); Ascough et. al., (2010).

Este processo pode ser observado pelo surgimento das bandas G e D em amostras pirolisadas a temperaturas acima de 300 °C (Figura 4 A), o que indica a formação de estruturas organizadas e estruturas em anéis. A banda G é uma assinatura de estrutura de carbono do tipo sp^2 , e a banda D surge devido à quebra de simetrias da estrutura hexagonal do arranjo dos átomos de carbono por defeitos que podem ser desde uma simples vacância à substituição de átomos da rede.

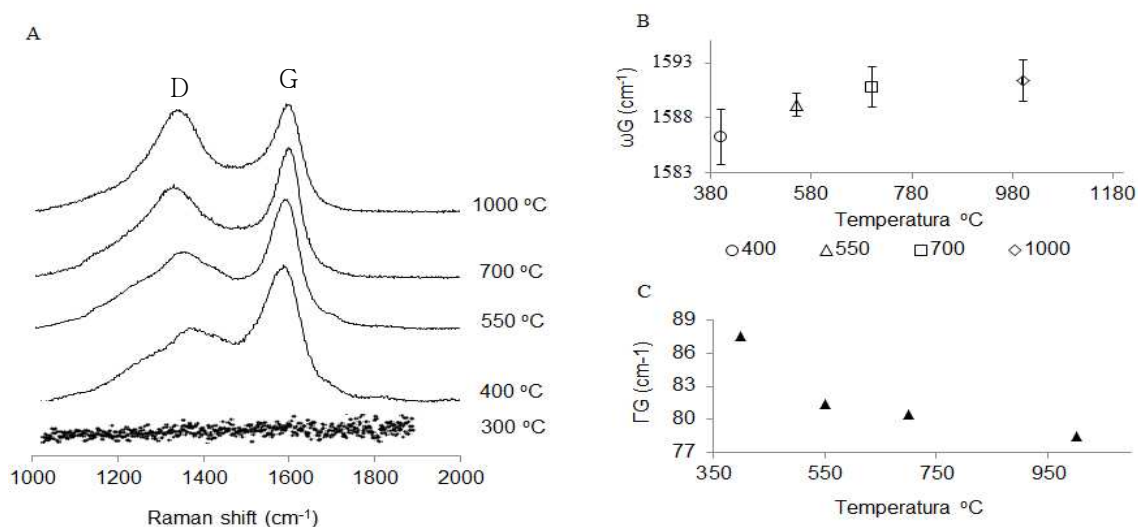


Figura 4 – (A) Espectros Raman das amostras de carvão obtidas a partir da casca de eucalipto queimada a temperaturas de 300 a 1.000 °C; (B) *FWHM* para a banda G em função da temperatura de queima e a (E) Frequência da banda G em função da temperatura. OBS. As barras de erros da figura C são do tamanho dos triângulos

A largura do pico a meia altura da banda G diminui conforme há incremento na temperatura (Figura 4C) o que indica aumento na cristalinidade. Foi observado um deslocamento na banda G de 1584 cm⁻¹ para 1592 cm⁻¹ de forma proeminente entre 400 e 700 °C (Figura 4B).

A maior estruturação do material é sugerida pela figura 4 C que mostra que há diminuição da *FWHM* da banda G do espectro Raman, o que corrobora a figura 3 C com a diminuição da *FWHM* dos planos hkl em DRX.

3.2 – DIFERENÇAS ESTRUTURAIS ENTRE CARVÕES VEGETAIS PIROLISADOS A BAIXAS TEMPERATURAS E CARVÕES FÓSSEIS

É possível observar o perfil estratigráfico do sítio Bibocas II com os respectivos níveis na figura 5A. Os espectros Raman das amostras de carvões coletados em estratigrafia são visualizados nas figuras 5B. Nota-se (Figura 5B) que sutilmente há aumento do ombro referente a banda D4 conforme se aprofunda no perfil do solo. A origem desta banda pode estar relacionada ao aumento de estruturas com ligações sp²-sp³, C-C ou C=C em relação ao modo vibracional de “respiração do carbono” (banda D1) (Ferrari e Robertson, 2000). O que de fato ocorre na figura 5B é que, a banda D1 fica menos intensa e com largura do pico a meia altura menor em relação a banda D4 (Figura 5B) isto faz com que a banda D4 fique mais evidente no espectro.

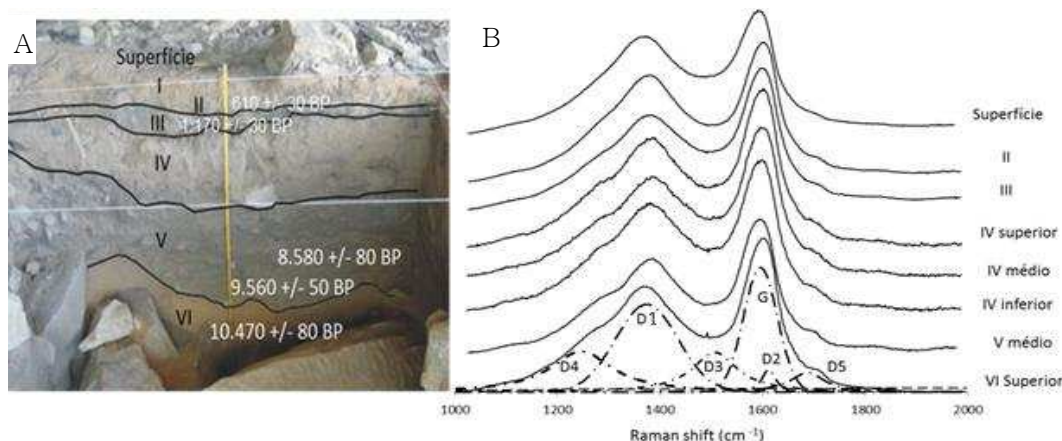


Figura 5 – Perfil estratigráfico do sítio arqueológico Biboca (A) e espectros das respectivas camadas (B).

A figura 6 relaciona as principais características dos espectros Raman dos carvões com a profundidade do perfil do solo (perfil estratigráfico). Na figura 6A observa-se que a banda G claramente sofre um deslocamento para regiões de maiores energias, com deslocamento de 1589 cm^{-1} para 1596 cm^{-1} , o que é atribuído a assinatura de transferência de carga entre estruturas sp^2 e a matriz do solo.

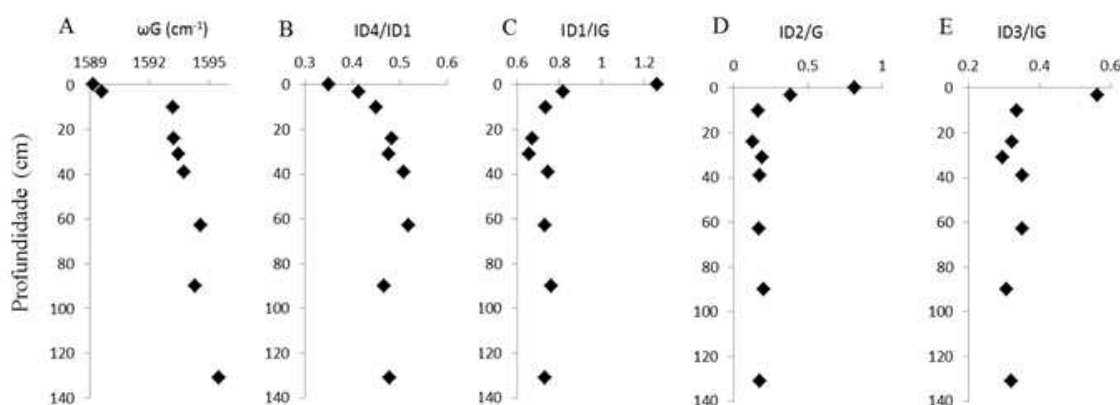


Figura 6 – Características do espectro Raman distribuídas ao longo do perfil estratigráfico na seguinte sequência: (A) – frequência de G (cm^{-1}); (B) – razão entre intensidade de D4/D1; (C) – razão entre intensidade de ID/IG (D) - intensidade da razão D2/G; (E) - intensidade da razão D3/G.

Se for analisada a razão entre as bandas D4 e D1 (Figura 6B), percebe-se que os modos vibracionais referentes a defeitos na rede, oriundos de estruturas em anéis com 6 átomos de carbono (banda D1) diminui sua intensidade em relação aos modos originados pela banda D4 (que podem ser de estruturas $\text{sp}^2\text{-sp}^3$, C-C, C=C), o que sugere uma trajetória de oxidação do carbono conforme aumenta-se a profundidade no perfil do solo, o que corrobora com as alterações observadas na frequência da banda G mostradas na figura 6A.

O comportamento decrescente da razão entre as intensidades de D1/G (Figura 6C) sugere que há aumento das estruturas organizadas conforme se aprofunda no perfil do solo, o que é corroborado com os dados das razões D2/G e D3/G (Figura 6D e 6E) que também sugerem o aumento de estruturas nano-grafíticas (Cuesta et. al., 1994; Sze et. al., 2001; Sadezky et. al., 2005). No entanto, não se percebe uma tendência muito clara nas figuras, a partir do nível III (1.170 anos AP) devido a aparente estabilização dos valores. Por outro lado, este dado pode indicar que as maiores alterações na estrutura do *biochar* ocorram nos primeiros 2.000 anos.

Ao se fazer análise estatística de agrupamento (AA) e de componentes principais (ACP) utilizando como variáveis: ω_G , ω_{D1} , AD1/AG, ID4/ID1 dos carvões sintetizados e dos carvões do sítio arqueológico (Figura 7A e 7B), percebe-se que há semelhança entre as amostras da superfície e as amostras pirolisadas 700°, 1.000 °C; semelhança entre a amostra datada de 610 anos AP e a amostra queimada a 550 °C; e amostras com datas superiores a 1.170 anos AP guardam mais semelhança entre si, pois as amostras de superfície são relativamente mais novas e estão menos tempo sob ação dos processos intempéricos.

A figura 7B indica que dois fatores são responsáveis por explicar 94 % da variabilidade dos dados. O fator 1 que explica 74 % da variabilidade dos dados é atribuído a organização do carvão adquiridas durante o processo de pirólise. Nota-se que as amostras do sítio arqueológico Bibocas II encontrados na superfície, sendo, portanto atuais, se assemelham mais com as amostras pirolisadas a 700 e 1.000 °C. A amostra retirado do nível I datado de 610 anos AP se assemelha mais às amostras pirolisadas a temperaturas mais baixas (550 e 400 °C) o que aponta para influência do intemperismo na alteração da estrutura do carbono. O fator 2 que explica 20 % da variabilidade dos dados é atribuído as alterações nanoestruturais que o os processos de intemperismo ocasionam nas partículas de carvão.

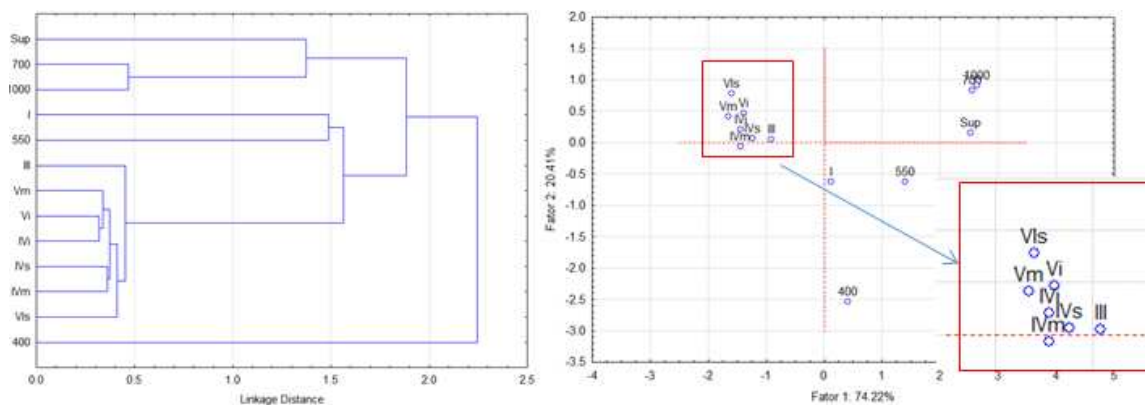


Figura 7 – Análise de agrupamento das amostras feitas em mufla e coletadas do sítio arqueológico. 400, 500 e 700 são os respectivos valores em oC; Sup – superfície; I - Nível I - 610 anos AP ; III – 1.170 anos AP ; IVs – IV Superior; IVm – IV médio; IVi – IV inferior; Vm V médio (8.500 anos AP); Vi – V inferior; (9.500 anos AP) (nível V inferior A); 5 – 10.500 anos AP (nível VI superior)

Estes dados sugerem que nos primeiros 2.000 anos de “criação” do carvão e ação dos processos de alteração (intemperismo) ocorreram as maiores mudanças estruturais, sendo que a fase amorfa do carvão é aquela que mais se altera e a fase grafitica se mantém mais estável. Os próximos 9.000 anos seguintes não foram suficientes para ocasionar grandes alterações estruturais

3.4 – O INTEMPERISMO OCORRE PREFERENCIALMENTE NA PERIFERIA DO CARVÃO.

Para observar a alteração (efeito do intemperismo) em partículas de carvão (*biochar*), foi feita um transecto em duas partículas de carvão em lâminas delgadas de solo, retiradas no nível II (Figura 1). Foi analisada uma partícula de cerca de 1,5 mm no eixo y e outra com cerca de 600 µm no eixo y, as medidas foram obtidas em pontos distintos da partícula, partindo de cerca de 1 a 2 µm de sua borda até aproximadamente o seu centro.

De acordo com os dados da figura 8, na qual pode ser observado a relação ID/IG e o tamanho do cristalito (L_a), ambas as partículas apresentam o mesmo comportamento no que diz respeito à desordem estrutural. Tanto a partícula 1 (de maior tamanho) quanto a partícula 2 possuem maior desordem estrutural na periferia que cai à medida que se desloca para o centro. Os dados da figura 8 também indicam que quanto menor o tamanho da partícula maior é a desordem estrutural. Isto aponta para a existência da proteção física aos processos de oxidação, contato com hifas de fungos, raízes e solução do solo. Esta relação entre alterações e proteção física do carvão também foi encontrado por Ribeiro Soares et. al. (2013) em carvões de terras

pretas de índio da região amazônica.

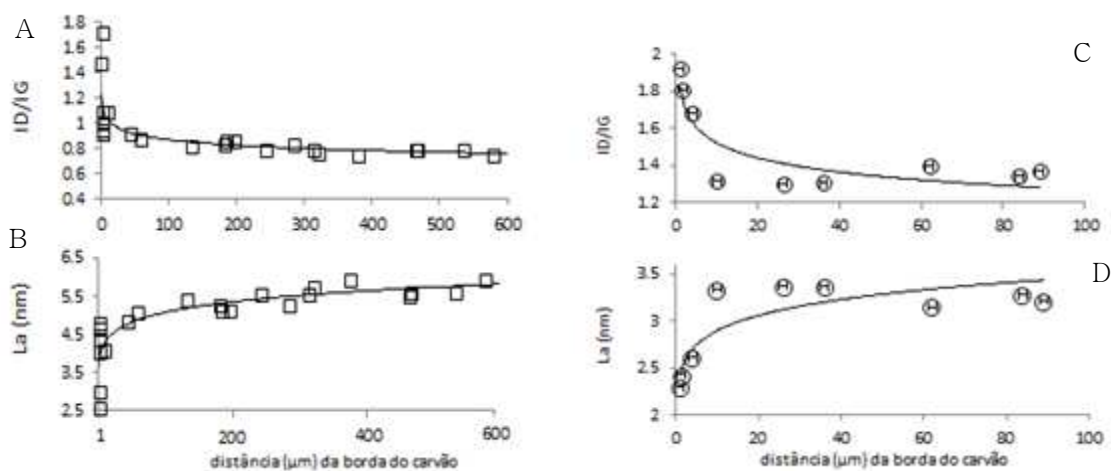


Figura 8 – Desordem estrutural e tamanho do cristalito da periferia em direção ao centro; A e B- ID/IG e La do Carvão 1; C e D - ID/IG e La do carvão 2.

A partir do momento em que o material vegetal é pirolisado, o carvão obtido assume as características moleculares e estruturais com a relação sp^2/sp^3 determinada pela característica do material a ser pirolisado (ex. lignina, celulose), temperatura e tempo de pirólise, que irão influenciar no anelamento dos átomos de carbono (Chhowalla, et. al., 2000; Ferrari & Robertson, 2001; Ishimaru et. al., 2007). Vale ressaltar que em sítios arqueológicos é comum fogueiras serem acessas em locais onde já haviam fogueiras, portanto, carvões de sítios arqueológicos podem sofrer diversos processos de pirólise até serem soterrados por processos sedimentares, como coluviamento.

Assim que o carvão é enterrado, o principal processo que a partícula está submetida é a oxidação biológica, que além de “consumir” a fração mais instável do carbono, irá oxidar anéis aromáticos em grupos carboxílicos e fenólicos. Assim a superfície terá maior capacidade de adsorção de elementos químicos, tanto pelas cargas geradas devido à oxidação, como também pela elevada superfície específica devido o pequeno tamanho do cristalito, cerca de 2,3 nm (Figura 8B e D).

O solo do sítio Bibocas II tem o pH ácido (Sousa et. al., 2015), que favorece a solubilização de muitos constituintes do solo e que se encontrarão na forma de íons na solução do solo. A solução do solo ao fluir entre os poros do solo e por consequência do carvão encontra um microambiente básico, favorecendo a precipitação de elementos como óxidos de Fe e carbonatos. Os óxidos de Fe poderão contribuir para a adsorção de fósforo, potássio, além de outros nutrientes e também

poluentes.

A interação das partículas de carvões com o solo é atestado pela presença de recobrimento de material argiloso (Figura 9). Nas figuras 9A e 9C observa-se um fragmento de carvão alongado com recobrimento de argila. Na figura 9B pode ser observado um microagregado composto de carvão no centro com *clay coating* de argila, e presença de quartzo na fração silte. A figura 9D ilustra a formação de um microagregado com fragmento de carvão em seu interior, apresentando *clay coating* e *quase coating* de argila em toda sua periferia.

Os dados da tabela 3 são os resultados dos pontos de microanálise por EDS indicados na figura 9. Os pontos 1 e 2 da figura 9A foram feitos no interior e próximo à borda da partícula de carvão. Ao se comparar os dados do ponto 1 e 2 observa-se que no ponto 1 a relação C/O é de 2,30 e no ponto 2 de 1,96, o que indica maior presença de átomos de O por átomos de C, sugerindo que há maiores quantidades de grupamentos carboxílicos na periferia da partícula, além disso no ponto 2 há Al, Fe, Si e traços de K. O Si e o K possivelmente são herdados do próprio material vegetal. O Al e Fe refletem a interação entre a partícula de carvão e o solo através de processos de adsorção.

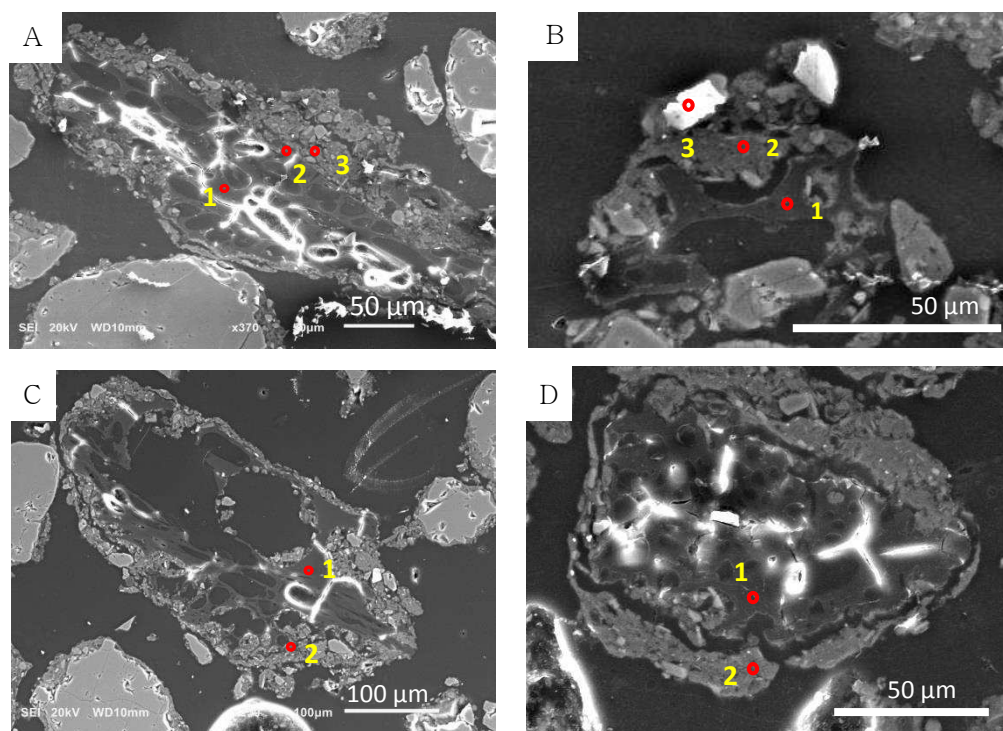


Figura 9 – Microscopia eletrônica de varredura de partículas de carvões em lâminas delgadas do sítio Bibocas. Os dados de microanálise por EDS estão indicados na tabela 3. Observar o material argiloso recobrindo as partículas de carvões nas imagens A, B, C e D. Observar que a imagem B é um microagregado de partículas de silte, argila e carvão no interior do agregado.

O ponto de microanálise 3 (Figura 9A) evidencia a matriz argilosa do solo com predomínio de caulinita, devido à relação Al, Si, ser próxima de 1, além de presença de K. As microanálises realizadas (Figura 9B) revelam partícula e carvão com teores de Fe, Al, Si e traços de K e P, assim como o ponto 2 que revela traços de K e P na matriz argilosa.

A oxidação do carvão deve-se a ação microbiológica, bem como a processos de redução e oxidação que ocorrem com os constituintes do solo, tais como com os óxidos de Fe na superfície do carvão que tende a se precipitar. Estas reações redoximórficas consomem elétrons que vem do carbono contido no carvão, auxiliando sua intemperização e contribuindo para sua fragmentação física (Figura suplementar 1 A, B, C e D).

Tabela 3: Pontos de microanálises por EDS indicados na figura 9 A, B, C, D.

Imagem	Ponto	Elemento (% massa)						
		C	O	Al	Fe	Si	K	P
9A	1	66,69	28,96	4,24	-	-	-	-
	2	52,15	26,58	7,28	5,24	7,75	1	-
	3	50,23	27,24	7,8	4,21	9,05	4,21	-
9B	1	62,29	32,67	3,62	0,51	0,48	0,15	0,28
	2	38,28	34,45	8,8	4,41	12,13	1,77	0,16
	3	14,88	48,58	2,12	-	33,47	0,95	-
9C	1	66,49	25,46	3,67	0,72	0,37	-	0,29
	2	3,14	37,15	8,77	5,21	10,89	0,85	-
9D	1	69,09	27,38	2,86	0,67	-	-	-
	2	62,97	21,68	5,22	3,35	6,03	0,76	-

Estas características são encontradas nas demais microanálises realizadas nas partículas de carvão das figuras 9C e 9D. Estes dados indicam que além da partícula de carvão interagir fisicamente com o solo, esta interação ocorre ao nível de troca de íons e elétrons entre solo e carvão bem como leva a oxidação do carbono na periferia da partícula.

No entanto, o “encrustamento” da partícula de carvão por óxidos, bem como recobrimento por material argiloso, observado nas figuras 9 A, B, C, D, irá contribuir para sua permanência no ambiente, devido à proteção física exercida pela fração mineral (Schmidt et. al., 2011). Ao invés do carvão ser oxidado, serão os óxidos de Fe incrustados na superfície da partícula que sofrerão os processos de oxidação-

redução, hidrólise, promovendo uma proteção física e química da partícula de carvão. Além do Fe, outros constituintes podem exercer esta proteção física como Al, Mn, Si e outros minerais, interações que podem explicar o deslocamento da banda G demonstrado na figura 6B.

3.5 - POSSIBILIDADE DE DATAÇÃO RELATIVA UTILIZANDO ESPECTROSCOPIA RAMAN

As correlações entre os parâmetros das bandas com a profundidade do solo refletem os processos de intemperismo sofridos pela partícula de carvão no solo (Figuras 5, 6, 7). Sendo assim, haveria a possibilidade de relacionar, por exemplo, a frequência da banda G com as datas das amostras de ^{14}C dos níveis estratigráficos, o que permitiria situar amostras de níveis não datados no tempo, através da frequência da banda G. Isto possibilitaria desenvolver um método de datação relativa utilizando espectroscopia Raman. A figura 10 relaciona o deslocamento da banda G com as datas por ^{14}C dos níveis estratigráficos, e sugere um padrão na alteração da estrutura de partículas de carvão, indicando que é mais intensa nos primeiros 2.000 anos, período em que o carvão está submetido aos processos de intemperismo (oxidação microbiológica, interação do carvão com os componentes do solo). Após os primeiros 2.000 anos os processos de alteração foram menos severos o que leva a um menor deslocamento da banda G.

Utilizando a equação da figura 10 foi possível estimar as seguintes datas para as amostras IV superior; IV médio e IV inferior: 5.669, 6.132, 6.619 AP, respectivamente, com um erro que depende da variação em cm^{-1} das medidas da banda G.

A possibilidade da estimativa de datação de amostras usando espectroscopia Raman já foi demonstrada no trabalho de Bertoluzza et. al. (1997) para amostras de dentes humanos. Agora demonstra-se também sua possibilidade em amostras de carvões.

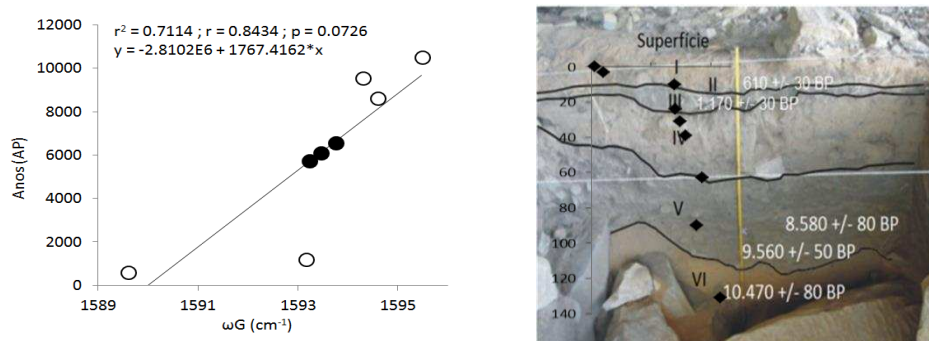


Figura 10 – A - Correlação entre frequência da banda G (cm^{-1}) e anos AP (^{14}C); B – A figura mostra o perfil estratigráfico do sítio Bibocas II e os pontos indicam ωG (cm^{-1}) de acordo com cada nível estratigráfico. Os círculos preenchidos de negro são amostras de carvões dos níveis não datados (níveis IV superior, médio e inferior, respectivamente) e que foram plotados no gráfico a partir da frequência da banda G inserida na equação apresentada. Os círculos sem preenchimento são as amostras datadas.

No entanto, faz-se as seguintes ressalvas: é um possível método de datação relativa, que necessita de um método padrão para calibração (^{14}C) e um perfil estratigráfico com datas distribuídas no topo, no meio e na base do perfil. Além disto, para se desenvolver um método, algumas perguntas necessitam de respostas como: há locais mais indicados na partícula de carvão para serem feitas as medidas? São necessárias quantas medidas para se diminuir o erro da frequência da banda G? Além disso, são necessárias outras pesquisas em diferentes sítios arqueológicos em distintos ambientes. Ainda assim, é possível que seja um método exclusivo para cada sítio arqueológico devido às especificidades climáticas e ambientais de cada local. Além do mais, se esta alteração reflete as condições de intemperismo, é possível que mudanças nas taxas de intemperismo (reflexo de mudanças climáticas) influenciem nas medidas Raman dificultando a datação relativa das amostras.

Estão sendo planejadas futuras pesquisas direcionadas a responder algumas destas perguntas. Serão feitas datações por ^{14}C dos níveis IV superior e inferior e a comparação com a data relativa obtida pelo deslocamento da banda G. Além disso, estão sendo planejados novos estudos sobre a nanoestrutura de carvões de dois sítios que apresentam sequencia estratigráfica datada de 12.000 anos AP até épocas históricas.

4 – CONCLUSÃO

A característica molecular, estrutural e relação $\text{sp}2/\text{sp}3$ da partícula de carvão é determinada no momento da queima, devido à temperatura, tempo e características do material a ser queimado. Nos 2.000 anos seguidos do contato do carvão com o

so, ocorrem as maiores modificações na sua rede cristalina, sendo observado pelo deslocamento da banda G. A fração amorfa é a mais alterada refletindo na diminuição dos defeitos referentes aos modos vibracionais da banda D1 em relação a banda D4. Além disso, a alteração da proporção entre a fração organizada em relação a desorganizada, é indicada pelas razões ID/IG; ID2/IG e ID3/IG o que indica oxidação do carbono.

Durante os quase 9.000 anos seguintes ocorreram poucas alterações nas estruturas gráficas. A banda G além de ter sua intensidade aumentada em relação à banda D, sofre um shift para a direita, indicando maior aglomeração das cadeias. A relação do shift para frequências maiores da banda G e os processos de intemperismo ficam claros ao relacionar à idade obtida por ^{14}C para o nível estratigráfico no qual a amostra foi coletada.

Se for possível detectar um padrão entre o shift da banda G e datações de ^{14}C , é possível desenvolver um método de datação relativa, o qual sua acurácia é determinada pelo erro das medidas Raman, bem como pela homogeneidade das características climáticas e ambientais. As variações da banda G em relação às datas de ^{14}C podem refletir também as diferentes condições climáticas (condições de alteração climas úmidos maior intemperismo e clima seco, menor taxa de intemperismo) cujo as quais os carvões foram submetidos ao longo do tempo.

AGRADECIMENTOS

Agradecemos ao CNPq e FAPEMIG pelo financiamento das pesquisas no sítio Bibocas, pela concessão da bolsa de doutoramento e ao SISNANO pelo financiamento do laboratório de Espectroscopia Raman e Microscopia Eletrônica do Departamento de Física da UFV. Ao prof. Renê Chagas do Departamento de Física da UFV pelo auxílio nas análises em MEV-EDS. Ao Evair pós-graduando do Departamento de Solos da UFV por auxiliar na preparação dos carvões e pelas discussões esclarecedoras.

REFERÊNCIAS

- AL-JISHI, R.; DRESSELHAUS, G. Lattice-dynamical model for graphite. **Physical Review B** ; 26:4514–22, 1982.
- ASCOUGH, P. L.; BIRD, M. I.; SCOTT, A. C.; COLLINSON, M. E.; COHEN-OFRI, I.; SNAPE, C. E.; LE MANQUAIS, K. Charcoal reflectance measurements: implications for structural characterization and assessment of diagenetic alteration. **Journal of Archaeological Science**, 37(7), 1590–1599, 2010.
- ATKINSON, C. J.; FITZGERALD, J. D.; & HIPPS, N. A. Potential mechanisms for achieving agricultural benefits from biochar application to temperate soils : a review, 1–18, 2010.
- BARROW, C. J. Biochar: Potential for countering land degradation and for improving agriculture. **Applied Geography**, 34, 21–28, 2012.
- BERTOLUZZA, A.; BRASILI, P.; CASTRI, L.; FACCHINI, F.; FAGNANO, C.; TINTI, A. Preliminary results in dating human skeletal remains by Raman spectroscopy, **Journal of Raman Spectroscopy** 28 185–188, 1997.
- BICCHIERI, M.; NARDONE, M.; RUSSO, P. A.; SODO, A.; CORSI, M.; CRISTOFORETTI, G.; PALLESCHI, P.; SALVETTI, A.; TOGNONI, E. Characterization of azurite and lazurite based pigments by laser induced breakdown spectroscopy and micro-Raman spectroscopy, **Spectrochimica Acta B** 56, 915–922, 2001.
- BRUGES, J. The biochar debate: Charcoal’s potential to reverse climate change and build soil fertility. **Cachan** (France): Lavoiesier. 128 pp; 2010.
- BULLOCK, P.; FEDEROFF, N.; JONGERIUS, A. **Handbook for soil thin section description**. Wolverthampton: Waine Research publications, 1985.
- CANÇADO, L. G.; TAKAI, K.; ENOKI, T.; ENDO, M.; KIM, Y.; MIZUSAKI, H.; PIMENTA, M. General equation for the determination of the crystallite size (L_a) of nanographite by Raman spectroscopy. **Applied Physics Letters**, 88(16), 163106, 2006.
- CHHOWALLA, M.; FERRARI, A. C.; ROBERTSON, J.; & AMARATUNGA, G. A. J. Evolution of sp² bonding with deposition temperature in tetrahedral amorphous carbon studied by Raman spectroscopy, **Applied Physics Letters** 1419, 1–4, 2000.
- CLARK, R. J. H. Pigment identification on Medieval manuscripts by Raman microscopy, **Journal of Molecular Structure** 347, 417–428, 1995.
- CLARK, R. J. H.; CURRI, M. L.; LAGANARA, C. Raman microscopy: the identification of Lapis Lazuli on Medieval pottery fragments from the South of Italy, **Spectrochimica Acta A** 53, 597–603, 1997.

- COHEN-OFRI, I.; WEINER, L.; BOARETTO, E.; MINTZ, G.; WEINER, S. Modern and fossil charcoal: aspects of structure and diagenesis. **Journal of Archaeological Science** 33, 428–439, 2006.
- CUESTA, A.; DHAMELINCOURT, P.; LAUREYNS, J.; MARTINEZ-ALONSO, A.; TASCÓN, J. M. D. Raman microprobe studies on carbon materials. **Carbon** ; 32:1523–32, 1994.
- DARMSTADT, H.; PANTEA, D.; SUMMCHEN, L.; ROLAND, U.; KALIAGUINE, S.; ROY, C. Surface and bulk chemistry of charcoal obtained by vacuum pyrolysis of bark: influence of feedstock moisture content. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis** 53, 1–17, 2000.
- DRESSELHAUS, M. S.; JORIO, A.; HOFMANN, M.; DRESSELHAUS, G.; SAITO, R. Perspectives on carbon nanotubes and graphene Raman spectroscopy. **Nanoletters** 20, 751–758, 2010.
- DRESSELHAUS, M. S.; DRESSELHAUS, G.; JORIO, A. Raman Spectroscopy of Carbon Nanotubes in 1997 and 2007 †, 17887–17893. **J. Phys. Chem. C**, 2007.
- ECKMEIER, E.; GERLACH, R.; SKJEMSTAD, J. O.; EHRMANN, O.; SCHMIDT, M. W. I. Only small changes in soil organic carbon and charcoal found one year after experimental slash-and-burn in a temperate deciduous forest. **Biogeosciences Discuss** 4, 595–614, 2007.
- EDWARDS, H. G. M.; FARWELL, D. W.; FARIA, D. L. A.; MONTEIRO, A. M. F.; AFONSO, M. C.; De BLASIS, P.; EGGERS, S. Raman spectroscopic study of 3000-year-old human skeletal remains from a sambaqui, Santa Catarina, Brazil **Journal of Raman Spectroscopy** 32: 17–22, 2001.
- EDWARDS, H. G. M.; FARWELL, D. W.; HERON, C. P.; CROFT, H.; DAVID, A. R.; Cats' eyes in a new light: Fourier transform Raman spectroscopic and gas chromatographic-mass spectrometric study of Egyptian mummies, **Journal of Raman Spectroscopy** 30, 139–146, 1999.
- FAO-ISSS-ISRIC. World reference base for soil resources. A framework for international classification correlation and communication. Roma, 127p., 2006.
- FERRARI, A. C. Raman spectroscopy of graphene and graphite: Disorder, electron–phonon coupling, doping and nonadiabatic effects. **Solid State Communications**, 143, 47–57, 2007.
- FERRARI, A. C. E.; ROBERTSON, J. Raman spectroscopy of amorphous, nanostructured, diamond-like carbon, and nanodiamond, **Phil. Trans. R. Soc. Lond. A** 362, 2477–2512, 2004.
- FERRARI, A. C. E.; ROBERTSON, J. Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon **Physical Review B** v. 61, n. 2015-maio 2000
- FERRARI, A. C.; ROBERTSON, J.; TRANS, P.; LOND, R. S. Raman spectroscopy of amorphous, nanostructured, diamond – like carbon, and nanodiamond, **Phil.**

- Trans. R. Soc. Lond. A** 2477–2512. doi:10.1098/rsta.2004.1452, 2004.
- FERRARI, A. C, & ROBERTSON, J. Resonant Raman spectroscopy of disordered, amorphous, and diamondlike carbon. **Physical Review B**, 64(7), 075414. doi:10.1103/PhysRevB.64.075414, 2001.
- FRASER, J.; TEIXEIRA, W.; FALCÃO, N.; WOODS, W.; LEHMANN, J.; JUNQUEIRA A. B. Anthropogenic soils in the Central Amazon: from categories to a continuum, **Area** vol. 43 No. 3, pp. 264–273, 2011.
- GLASER, B.; HAUMAIER, L.; GUGGENBERGER, G.; ZECH, W. The “terra preta” phenomenon: a model for sustainable agriculture in the humid tropics. **Naturwissenschaften** 88:37–41, 2001.
- GLASER B.; BIRK J. J., State of the scientific knowledge on properties and genesis of Anthropogenic Dark Earths in Central Amazonia (terra preta de Índio) **Geochimica et Cosmochimica Acta** 82, 39–5,1 2012.
- HAWALDAR, M. E, J.; MERINO, R. P.; CORREIA, M. R.; BDIKIN, I.; SINGH, M. K. Monolayer graphene sheet by Hot Filament Thermal Chemical Vapor, 2–10. **Nature**, Scientific reports, 2012.
- ISHIMARU, K.; HATA, T.; BRONSVELD, P.; NISHIZAWA, T.; IMAMURA, Y. Characterization of sp² and sp³ bonded carbon in wood charcoal. **Journal of Wood Science**, 53(5), 442–448, 2007.
- JAWHARI, T.; ROID, A.; CASADO, J. Raman spectroscopic characterisation of some commercially available carbon black materials. **Carbon**; 33:1561–5, 1995.
- JORIO, A.; PIMENTA, A.; SOUZA FILHO A. G.; SAITO, R.; DRESSELHAUS, G.; DRESSELHAUS, M. S. Characterizing carbon nanotube samples with resonance Raman scattering, **New Journal Physical**. 5, 139.1, 2003.
- KERN, D.C. & KÄMPF, N. Antigos assentamentos indígenas na formação de solos com Terra Preta Arqueológica na região de Oriximiná, Pará. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, 13:219-225, 1989.
- KERN, D. C., & COSTA, M. L. Composição química de solos antropogênicos desenvolvidos em Latossolo Amarelo derivados de lateritos. **Geociências** 16 (1), 141–156, 1997.
- KNAUER, M.; SCHUSTER, M. E.; SU, D.; SCHLO, R.; & NIESSNER, R.; IVLEVA, N. P. Soot Structure and Reactivity Analysis by Raman Microspectroscopy, Temperature-Programmed Oxidation, and High-Resolution Transmission Electron Microscopy, **Journal Physical Chemistry A** 13871–13880, 2009.
- KNIGHT, D. S.; WHITE, W. B. Characterization of diamond films by Raman-spectroscopy. **Journal of Materials Research** 4, 385–393, 1989.
- LEHMANN, J.; PEREIRA, J.; STEINER, C.; NEHLS, T.; ZECH, W.; GLASER, B. Nutrient availability and leaching in an archaeological Anthrosol and a Ferralsol

- of the Central Amazon basin : fertilizer, manure and charcoal amendments, **Plant and Soil** 249: 343–357, 2003.
- LIANG, B.; LEHMANN, J.; SOLOMON, D.; KINYANGI, J.; GROSSMAN, J.; O'NEILL, B.; SKJEMSTAD, J. O.; THIES, J.; LUIZÃO, F. J.; PETERSEN, J.; NEVES E. G. Black Carbon Increases Cation Exchange Capacity in Soils, **Soil Science Society American Journal**. 1719–1730, 2006.
- LIMA, H. N.; SCHAEFER, C. E. R.; MELLO, J. W. V.; GILKES, R. J.; KER, J. C. Pedogenesis and pre-Colombian land use of “Terra Preta Anthrosols” (“Indian black earth”) of Western Amazonia **Geoderma** 110 1–17, 2002.
- PROUS, A. **Arqueologia Brasileira**. Brasília, UnB, 1992.
- PROUS, A.; FOGAÇA, E. Archaeology of the Pleistocene-Holocene boundary in Brazil, **Quaternary Research** 54, 21–41, 1999.
- RIBEIRO-SOARES, J.; CANÇADO, L. G.; FALCÃO N. P. S.; MARTINS FERREIRA, E. H.; ACHETE C. A.; JORIO A. The use of Raman spectroscopy to characterize the carbon materials found in Amazonian anthrosols . **Journal Raman Spectroscopy**, 44, 283–289, 2013.
- SADEZKY, A.; MUCKENHUBER, H.; GROTHE, H.; NIESSNER, R. Raman microspectroscopy of soot and related carbonaceous materials: Spectral analysis and structural information, **Carbon** 431731–1742, 2005.
- SCHAEFER, C. E. G. R.; LIMA, H. N.; GILKES, R. J.; MELLO, J. W. V.; Micromorphology and electron microprobe analysis of phosphorus and potassium forms of an Indian Black Earth (IBE) Anthrosol from Westem Amazonia. **Australian Journal of Soil Research**, v.42, p. 401-409, 2004.
- SCHMIDT, M. W. I.; TORN, M. S.; ABIVEN, S.; DITTMAR, T.; GUGGENBERGER, G.; JANSSENS, I.; TRUMBORE, S. E. Persistence of soil organic matter as an ecosystem property. **Nature**, 478(7367), 49–56, 2011.
- SCHMIDT, M. J.; DANIEL, A. R. P.; MORAES C. P.; VALLE R. B. M.; CAROMANO C. F.; TEXEIRA W. G.; BARBOSA C. A.; FONSECA J. A.; MAGALHÃES M. P.; SANTOS D. S. C.; SILVA R. S.; GUAPINDAIA V. L.; MORAES B.; LIMA H. P.; NEVES E. G.; HECKENBERGER M. J. Dark earths and the human built landscape in Amazonia: a widespread pattern of anthrosol formation, **Journal of Archaeological Science** 42 152e165, 2014.
- STEINER C.; TEIXEIRA W. G.; LEHMANN J.; NEHLS T., MACÊDO J., VASCONCELOS L., BLUM W. E. H.; ZECH W. Long term effects of manure, charcoal and mineral fertilization on crop production and fertility on a highly weathered Central Amazonian upland soil **Plant Soil** 291:275–290, 2007.
- SHENG, C.; Char structure characterised by Raman spectroscopy and its correlations with combustion reactivity, **Fuel**, 86, 2316–2324, 2007.
- SZE, S. K.; SIDDIQUE, N.; SLOAN, J. J.; ESCRIBANO, R. Raman spectroscopic

- characterisation of carbonaceous aerosol. **Atmosfere Enviromental**; 35:561–8. 2001.
- TAMOR, M. A.; VASSELL, W. C. Raman “fingerprinting” of amorphous carbon films J. **Applied Physical**. 76, 3823; doi: 10.1063/1.357385, 1994.
- TUINSTRA, F.; KOENIG, J. L. Raman spectrum of graphite. **Journal Chemical Physical**; 53:1126–30, 1970.
- VASCONCELOS, B. N. F.; KER, J. K.; SCHAEFER, C. E. R. G.; PROUS, A.; ANDRADE, F. V. Antropossolos em sítios arqueológicos de ambiente cárstico no norte de Minas Gerais. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, 37:986-996, 2013.
- WANG, Y.; ALSMEYER D. C.; MCCREERY, R. L. Raman spectroscopy of carbon materials: structural basis of observed spectra. **Chem Mater** ; 2:557–63, 1990.
- WOODS, W. L. & McCANN, J. M. **The antropogenic origin and persistence of Amazoniam dark earths**. In. C. Caviedes (Ed). Yarbook. Conference of Latin Americanist Geographers. Vol. 25. p. 7-14. Austin University of Texas Press, 1999.
- WOPENKA, B.; XU, Y. C.; ZINNER, E.; AMARI, S. Murchison presolar carbon grains of different density fractions: A Raman spectroscopic perspective. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, 106, 463–489, 2012.

Material Suplementar

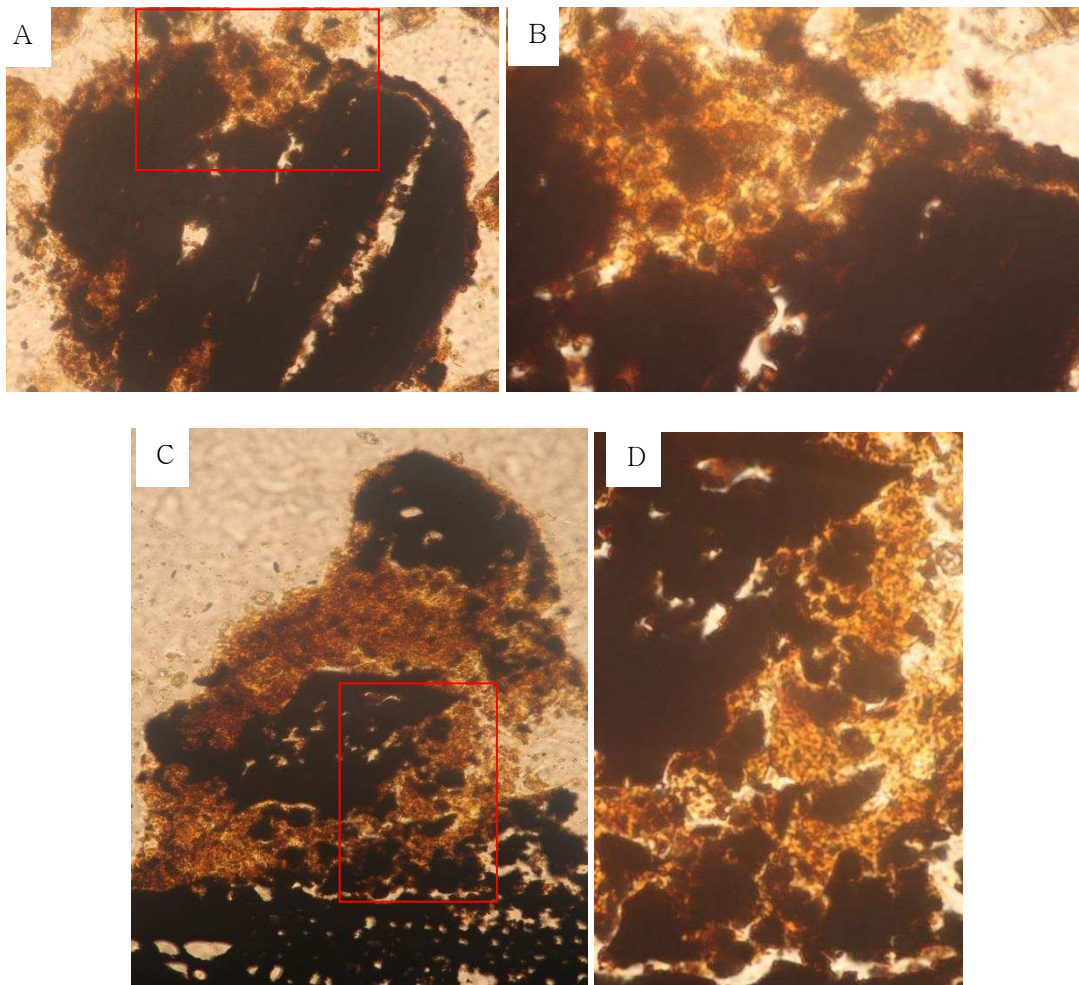


Figura suplementar 1 – Fragmentos de carvões em lâminas delgadas do sítio arqueológico Bibocas, observados em microscopia ótica com luz transmitida. É possível observar nas figuras 1 A, B, C e D, material argiloso de coloração amarelada entremeando as partículas de carvão, e a fragmentação ocorria nestas partículas. A figura 1 B representa um zoom da área indicada na figura 1 A. A figura 1 D é um zoom da figura 1 C, sendo possível observar a fragmentação, originando microcarvões.

CONCLUSÕES GERAIS

Com relação ao sítio de Santana do Riacho, o material de origem do Antropossolo é de origem elúvio-coluvial e antrópico. Dentre os materiais antrópicos que exerceram influência sobre a pedogênese merecem destaque a prática de sepultar os mortos, atividades relacionadas a fogueiras e presença de pigmentos. Tanto os sepultamentos como as fogueiras foram responsáveis pelo enriquecimento de P, K, Ca, C, conferir característica de elevada eutrofia (V %) e elevar o pH a níveis básicos, o que fez com que a ação do intemperismo, tanto nos materiais arqueológicos, como nos minerais presentes no solo (micas e carbonatos de cálcio) fosse atenuada. A presença de pigmentos conferiu a solo, elevados teores de Fe e Mn.

Apesar de incipiente a pedogênese se faz presente, e é observada através de processos pedogenéticos específicos que possibilitaram a formação de carbonatos secundários preservados em estruturas vegetais carbonizadas; a formação de fosfatos secundários, bem como na gênese de nódulos de Fe. Destaca-se a presença de nódulos de Fe magnéticos compostos de magnetita/maghemita, o que aponta para a antropogênese destes minerais em ambientes redutores de fogueiras.

A mobilidade de P, C e Ca pode ocasionar o enriquecimento destes elementos em camadas estratigráficas consideradas estéreis. Parte dos elevados teores de P-lábil encontrado na camada IV do patamar inferior é devido a este processo. No entanto, seus teores são muito elevados para que seja em sua totalidade proveniente de níveis superiores, sendo assim, parte de seus teores são atribuídos a atividades antrópicas, atestando assim, a ocupação do patamar inferior em épocas mais remotas.

Resultados semelhantes foram observados para o sítio Bibocas II, no qual os processos pedogenéticos se mostram incipientes. O material de originário do solo são sedimentos colúvio-aluvionares e materiais aportados pela atividade antrópica. Os grupos humanos que utilizaram o abrigo chegaram durante a transição Plesitoceno/Holoceno em aproximadamente 10.500 anos AP, possivelmente em condições climáticas mais secas do que a atual, sugere-se que as principais atividades antrópicas nesta época, estão relacionadas a fogueiras. A cerca de 9.000 e 8.000 anos AP a utilização do abrigo por grupos pré-históricos é intensificada, o que é atestada tanto pelos numerosos artefatos quanto pelos valores de P, K, Ca e susceptibilidade magnética.

O solo apresenta pouco desenvolvimento da pedogênese, que se expressa através de recobrimentos de argilas, quase-recobrimentos, feições pedológicas de preenchimentos, nódulos nucléicos e típicos, e microestruturas predominantemente em grãos com películas com variações em grãos interligados com pontes, e algumas ocorrências de microagregados granulares e alongados formado por microcarvões, grãos de quartzo, óxidos de Fe e caulinitas. Sua característica pulverulenta está fortemente relacionada à textura franco-arenosa, aos baixos teores de argila, aos raros ciclos de umedecimento/secagem e a incipiente atividade biológica.

A atividade antrópica foi o que mais exerceu influência para o estabelecimento das características químicas do solo. Os elevados teores de P, K, Ca, COS e susceptibilidade magnética se mostraram bons indicadores de ocupação humana. Estas características são relacionadas principalmente ao aquecimento do material de solo e restos alimentares (vegetais e animais) pelo calor de fogueiras. A elevada correlação dos teores de P com os teores cálcio e zinco e COS apontam para a origem do P orgânico carbonizado. Sua associação com microcarvões reflete a capacidade do *biochar* de reter P, contribuindo assim para a fertilidade do solo, o que ainda não se sabe é se o P está associado diretamente ao carvão, ou adsorvido a algum óxido de Fe e Al, que normalmente se encontram associados ao *biochar*.

Além do *biochar* que é de origem antrópica, a ocupação humana propiciou o surgimento de novos minerais, atestados pelos minerais magnéticos (magnetitas ou maghemitas) de origem antro-po-pedogênicas.

Com o uso de técnicas de micromorfologia, foi possível comprovar a hipótese de que os nódulos de Fe encontrados no solo do sítio Bibocas II são feições pedológicas amorfas (nódulos de origem pedogênica) originados *in situ*, os quais o quartzo encontrado na própria matriz do solo compõe o interior dos nódulos nucléicos, concêntricos e pseudomórficos. A grande variabilidade na tipificação de tais feições pedológicas aponta para diferentes intensidades de atuação dos processos redoximórficos relacionados à queima de material orgânico juntamente com uma fonte de Fe.

Com o uso da espectroscopia micro-Raman foi possível a identificação da formação da magnetita fora do ambiente litogênico, no qual minerais do grupo do espinelio fazem parte considerável da composição mineralógica da rocha. Sua gênese está vinculada à atividades humanas de se fazer fogueiras, podendo ser caracterizadas como minerais antro-po-pedogênicos, uma vez que sua gênese não tem

a ver com o ambiente litogênico, e nem decorre de processos redoximórficos pedogênico. Estão diretamente vinculadas às atividades de populações humanas relacionadas às práticas de se fazer fogueiras que induzem alteração nos processos de redução e oxidação.

A estrutura molecular do *biochar* encontrado no sítio Bibocas II apresenta relação sp^2/sp^3 determinada no momento da queima, devido à temperatura, tempo e características do material a ser queimado. Nos 2.000 anos seguidos do contato do carvão com o solo, ocorrem as maiores modificações em sua rede cristalina, sendo observado pelo deslocamento da banda G. A fração amorfa é a mais alterada refletindo na diminuição dos defeitos referentes aos modos vibracionais da banda D1 em relação a da banda D4. Além disso, a alteração da proporção entre a fração organizada em relação a desorganizada, é indicada pelas razões ID/IG; ID2/IG e ID3/IG o que indica oxidação do carbono.

Durante os quase 9.000 anos seguintes ocorreram poucas alterações nas estruturas grafíticas. A banda G além de ter sua intensidade aumentada em relação à banda D, sofre um shift para a direita, indicando maior aglomeração das cadeias. A relação do shift para frequências maiores da banda G e os processos de intemperismo ficam claros ao relacionar à idade obtida por ^{14}C para o nível estratigráfico no qual a amostra foi coletada.