



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE FILOSOFIA E CIÊNCIAS HUMANAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ARQUEOLOGIA**

ANDRÉ LUIZ CAMPELO DOS SANTOS

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

Recife

2016

ANDRÉ LUIZ CAMPELO DOS SANTOS

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

Dissertação apresentada ao Programa de
Pós-graduação em Arqueologia da
Universidade Federal de Pernambuco
como requisito parcial para a obtenção do
título de Mestre em Arqueologia.

ORIENTADOR

Prof. Dr. Henry Socrates Lavalle Sullasi

COORIENTADOR

Prof. Dr. Sérgio Francisco Serafim
Monteiro da Silva

Recife

2016

Catálogo na fonte
Bibliotecário Rodrigo Fernando Galvão de Siqueira, CRB-4 1689

S237e Santos, André Luiz Campelo dos.
Estudos da diagênese óssea e experimento de datação direta dos sepultamentos do sítio arqueológico Pedra do Alexandre - RN / André Luiz Campelo dos Santos. – 2016.
158 f. : il. ; 30 cm.

Orientador: Prof. Dr. Henry Socrates Lavalle Sullasi.
Coorientador: Prof. Dr. Sérgio Francisco Serafim Monteiro da Silva.
Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Pernambuco, CFCH.
Programa de Pós-Graduação em Arqueologia, Recife, 2016.
Inclui referências, apêndices e anexos.

1. Arqueologia. 2. Análise espectral. 3. Espectroscopia de infravermelho. 4. Espectroscopia de raio X. 5. Sítios arqueológicos. 6. Carnaúba dos Dantas (RN). I. Sullasi, Henry Socrates Lavalle (Orientador). II. Silva, Sérgio Francisco Serafim Monteiro da (Coorientador). III. Título.

930.1 CDD (22.ed.)

UFPE (BCFCH2016-40)

ATA DA OCTOGÉSIMA TERCEIRA DEFESA DE DISSERTAÇÃO DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ARQUEOLOGIA DO CENTRO DE FILOSOFIA E CIÊNCIAS HUMANAS DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO, NO DIA 25 DE FEVEREIRO DE 2016.

Aos 25(vinte e cinco) dias do mês de Fevereiro de dois mil e dezesseis (2016), às 10h, no 11º Andar do Centro de Filosofia e Ciências Humanas da Universidade Federal de Pernambuco, em sessão pública, teve início a defesa da Dissertação intitulada "Estudo da Diagênese Óssea e Experimento de Datação Direta dos Sepultamentos do Sítio Arqueológico Pedra do Alexandre - RN" do aluno **André Luiz Campelo dos Santos**, na área de concentração Arqueologia e Conservação do Patrimônio Cultural no Nordeste, sob a orientação do Prof. Henry Sócrates Lavalle Sullasi. O mestrando cumpriu todos os demais requisitos regimentais para a obtenção do grau de MESTRE em Arqueologia. A Banca Examinadora foi indicada pelo colegiado do programa de pós-graduação em 14/12/2015, na sua reunião ordinária e homologada pela Diretoria de Pós-Graduação, através do Processo Nº 23076.008527/2016-70 em 17/02/2016 composta pelos Professores: DEMÉTRIO DA SILVA MÜTZENBERG, do Departamento de Arqueologia da Universidade Federal de Pernambuco (UFPE); SÉRGIO FRANCISCO SERAFIM MONTEIRO DA SILVA, do Departamento de Arqueologia da Universidade Federal de Pernambuco (UFPE) e NEUVÂNIA CURTY GHETTI, do Departamento de Arqueologia da Universidade Federal de Pernambuco (UFPE). Após cumpridas as formalidades, o candidato foi convidado a discorrer sobre o conteúdo da Dissertação. Concluída a explanação, o candidato foi argüido pela Banca Examinadora que, em seguida, reuniu-se para deliberar e conceder ao mesmo a menção "**Aprovado**" da referida Dissertação. E, para constar, a Secretária de Pós-Graduação lavrou a presente Ata que vai por ela assinada e pelos membros da Banca Examinadora.

Recife, 25 de Fevereiro de 2016.

Luciane Costa Borba de Albuquerque Carvalho _____

BANCA EXAMINADORA

Prof. Demétrio da Silva Mützenberg

Prof. Sérgio Francisco Serafim Monteiro da
Silva

Prof^ª Neuvânia Curty Ghetti

A Deus.

Aos meus pais, Simone e Robério.

Aos meus irmãos, Júnior, Igor e Marcia.

À minha avó Raimunda, minha “mãeinha”.

Aos meus tios Anchieta e Socorro, e
primos Lucas e Cinthia.

AGRADECIMENTOS

Ao professor Henry Lavalley, pelas elucidantes e dedicadas orientações, além do constante apoio e da amizade. Sendo um orientador comprometido, foi o grande facilitador desta pesquisa.

Ao professor Sérgio Monteiro, pelas longas conversas de corredor que sempre se transformam em plenas orientações, pela amizade construída e pelo constante incentivo. Trata-se de um investigador cujo entusiasmo e curiosidade para com as artes e as ciências são contagiantes.

Aos professores Demétrio Mutzenberg e Neuvânia Ghetti, cujos discursos se transformaram em grandes contribuições para este trabalho. Agradeço também por terem sido membros da banca examinadora desta dissertação.

Aos professores do Programa os quais tive o prazer de ser aluno: Gisele Daltrini Felici, cuja amizade tenho muito apreço, responsável pelos fundamentos de minha formação como arqueólogo; Scott Allen, Henry Lavalley novamente, Daniela Cisneiros e Cláudia Alves de Oliveira. Todos, invariavelmente, são também responsáveis por ensinamentos que inspiravam muito mais do que somente a formação profissional.

Aos colegas que conheci e às amizades que construí ao longo do mestrado, tenham certeza que todos de alguma forma me auxiliaram nesta caminhada e que a companhia de vocês fora valiosíssima, em especial Andréia Macedo, Francisco Soares, Igor Pedroza, Rosângela Alves e Thiago Fonseca, pelas incontáveis experiências compartilhadas.

À professora Ana Solari e à arqueóloga Carolina Sá, pelo compartilhamento de informações fundamentais a este trabalho.

Aos demais funcionários do Departamento e do Programa, em especial Luciane Borba. Todos sempre muito dispostos ao auxílio do corpo discente.

Ao colega e amigo Ramon Teixeira, com o qual compartilho interesses de pesquisa, pelas contribuições a este trabalho. Contribuições pelas quais sou imensamente grato.

À minha mãe Simone, ao meu pai Robério e ao meu irmão Júnior, que acompanharam mais de perto esse percurso, por serem fontes inesgotáveis de incentivo, compreensão, segurança e dedicação, exemplos humanos que tento seguir diariamente.

Aos meus irmãos Ígor e Marcia, os quais sempre expressaram apoio incondicional nas minhas empreitadas.

A todos os meus familiares que sempre se fizeram presentes ao longo dessa caminhada, em especial minha avó Raimunda, a quem carinhosamente chamo de “mãeinha”, minha grande inspiração de vida.

Aos meus grandes amigos de longa data Arthur Macedo, Ítalo Pereira, Joannillson Taygon e Narcélio Júnior, companhias imprescindíveis entre um momento e outro de obrigações cotidianas.

A todas as amizades que iniciei e ainda cultivo na UFPE, que por serem muitas não ousarei citar aqui, pois certamente esquecerei alguém.

“Eu não sei como posso parecer ao mundo, mas para mim pareço ter sido apenas como um garoto brincando à beira-mar, colocando-me a ocasionalmente encontrar um seixo mais liso ou uma concha mais bonita do que o ordinário, enquanto o grande oceano da verdade permanece diante de mim ainda por ser totalmente descoberto.”

(Isaac Newton)

RESUMO

Intervenções realizadas no Sítio Arqueológico Pedra do Alexandre resultaram na exumação de vestígios ósseos pertencentes a pelo menos 36 indivíduos humanos. Datações radiocarbônicas de carvões vegetais associados forneceram dados para o estabelecimento de uma cronologia de ocupação do sítio entre 9400 e 2620 anos antes do presente, ainda que possivelmente não contínua. No entanto, tentativas de se datar diretamente os indivíduos mostraram-se infrutíferas devido às perdas de colágeno provocadas por processos diagenéticos. A partir desta constatação deu-se início à investigação para saber o que ocasionou tais processos ao mesmo tempo em que foi experimentada a datação direta de um dos indivíduos mediante emprego da espectroscopia de RPE. Com a realização de espectroscopias no infravermelho e difrações de raio-x em amostras ósseas dos indivíduos foi possível constatar que todas apresentavam extensa perda de colágeno. Medições do pH de sedimentos associados levaram a concluir que o principal causador destas perdas teria sido uma intensa atividade microbiana no sedimento e não a ocorrência de hidrólises ácidas, como era pensado inicialmente. O experimento de datação foi realizado com dificuldade devido à pequena dose de radiação na amostra, o que indicaria a pouca idade da mesma, provavelmente posicionada na metade mais recente do intervalo cronológico já estabelecido para a ocupação do Sítio. A partir destas análises amostrais é possível concluir que todo o conjunto de vestígios ósseos do referido sítio deve ter sido diageneticamente alterado. A espectroscopia de RPE por sua vez mostra-se capaz de datar plenamente dentes provenientes dos indivíduos exumados.

Palavras-chave: Pedra do Alexandre, diagênese, espectroscopia RPE, arqueometria.

ABSTRACT

Archaeological interventions conducted in the Pedra do Alexandre Archaeological Site resulted in the exhumation of skeletal remains of at least 36 human individuals. Radiocarbon dating of associated charcoals provided data for the establishment of a site occupation chronology between 9400 and 2620 years before present, although possibly not continuous. However, attempts to direct date the individuals proved fruitless due to the loss of collagen caused by diagenetic processes. From that finding, this research was initiated to know what caused these processes at the same time that was tried the direct dating of one individual using EPR spectroscopy. Infrared spectroscopy and x-ray diffraction conducted on bone samples from the individual made it possible to calculate determined diagenetic indices that showed extensive loss of collagen in all the samples. pH measurements in associated sediments indicated the conclusion that the main cause of these losses would have been an intense microbial activity in these sediments, and not the acidic hydrolysis as initially thought. The dating experiment was carried out with difficulty due to the small dose of radiation in the sample, which would indicate the recent age of the tooth, probably positioned in the most recent half of the chronological range already established for the occupation of the site. From these sample analysis we conclude that the entire set of skeletal remains of the said site must have been diagenetically altered. The EPR spectroscopy in turn proves to be able to fully date teeth from the exhumed individuals.

Keywords: Pedra do Alexandre, diagenesis, EPR spectroscopy, archaeometry.

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AMS	Accelerator Mass Spectroscopy
AP	Antes do presente
C/C	Carbonila/Carbonato
C/P	Carbonato/Fosfato
C.I.	Índice de Cristalinidade
CSIC	Consejo Superior de Investigaciones Científicas
DA	Doses Aditivas
D _{ac}	Dose acumulada de radiação
DEN	Departamento de Energia Nuclear
DRX	Difração de Raio-X
FTIR-ATR	Infravermelho por Transformada de Fourier – Reflexão total atenuada
FWHM	Largura à meia altura
Gy	Gray
HAp	Hidroxiapatita
IR-SF	Índice de Cristalinidade no espectro infravermelho
LABIFOR	Laboratório de Arqueologia Biológica e Forense
LOE	Luminescência Opticamente Estimulada
NEA	Núcleo de Estudos Arqueológicos
Oc	Osteocalcina
pH	Potencial Hidrogeniônico
RPE	Ressonância Paramagnética Eletrônica
TD	Taxa anual de radiação
TL	Termoluminescência

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Indicação da localização da Microrregião do Seridó Oriental no mapa do estado do Rio Grande do Norte	29
Figura 2 – Indicação da localização da Área Arqueológica do Seridó entre os estados do Rio Grande do Norte e da Paraíba	30
Figura 3 – Exemplos de registros rupestres encontrados na área arqueológica do Seridó, sítios Xique-xique I e Riacho das Pinturas, respectivamente, em Carnaúba dos Dantas.....	31
Figura 4 – Localização do Sítio Arqueológico Pedra do Alexandre em relação ao Vale do Rio Carnaúba	34
Figura 5 – Localização do Vale do Rio Carnaúba no estado do Rio Grande do Norte (RN).....	35
Figura 6 – Vista geral do Sítio Arqueológico Pedra do Alexandre a partir do vale do Rio Carnaúba	36
Figura 7 – Área de concentração de grafismos do abrigo do Sítio Arqueológico Pedra do Alexandre	37
Figura 8 – Perfil arqueológico entre os setores XVI e I do Sítio Arqueológico Pedra do Alexandre	41
Figura 9 – Ampliação da microestrutura de uma valva de molusco, começando pela imagem no canto superior esquerdo.....	45
Figura 10 – Anatomia do dente	57
Figura 11 – Exemplo de estruturação atômica de uma rede cristalina e seus possíveis defeitos.....	60
Figura 12 – Exemplo do provável posicionamento dos elétrons em relação ao núcleo atômico.....	62
Figura 13 – Processo que ocorre com um elétron armadilhado no específico caso da aplicação de TL, segundo o esquema da teoria de bandas	64
Figura 14 – Formas de radiação eletromagnética	74
Figura 15 – Diagrama simplificado dos componentes de um espectrômetro RPE....	75
Figura 16 – Exemplo de espectro de RPE de primeira derivada da absorção de micro-ondas em um gráfico do sinal RPE	77
Figura 17 – Exemplos de variações percebidas nos sinais RPE de amostras irradiadas artificialmente	79

Figura 18 – Exemplos de gráficos que demonstram a aplicação do método das doses aditivas (DA)	80
Figura 19 – Comparação entre os sinais RPE de amostras de dentina e de esmalte, respectivamente, provenientes de um mesmo dente	82
Figura 20 – Decomposição do espectro RPE proveniente dos tecidos dentários, em uma configuração de banda-X.....	83
Figura 21 – Imagens da face distal do dente 29 e da oclusal do 27, respectivamente, ilustrando a forma de medição das dimensões	89
Figura 22 – Espectrômetro RPE Bruker EMXplus	91
Figura 23 – Interface do software WinEPR	92
Figura 24 – Esquema de difratômetro de Raio-X	94
Figura 25 – Exemplo de Difração de Raio-X realizada em osso humano, com destaque para os picos utilizados para as diferentes formas de se calcular o C.I.	95
Figura 26 – Formas de medir o pico (300) para o cálculo do C.I. proposto por Bartsiokas e Middleton (1992)	96
Figura 27 – Exemplos de modos vibracionais	97
Figura 28 – Esquema de uma espectroscopia no FTIR.....	98
Figura 29 – Comparação de exemplos de espectros gerados utilizando três dos métodos disponíveis de espectroscopias no FTIR em osso moderno.....	99
Figura 30 – Exemplo de espectro de osso com destaque para os picos e as fórmulas utilizadas para a obtenção do C.I. e do valor das relações C/P e C/C	101
Figura 31 – Picos utilizados para o cálculo do C.I.	101
Figura 32 – Esquema de espectrômetro Raman	103
Figura 33 – Localização aproximada dos pontos de coleta das amostras ósseas..	104
Figura 34 – Espectrômetro FTIR Bruker modelo tensor 27	105
Figura 35 – Espectro FTIR-ATR de amostra de osso humano moderno	106
Figura 36 – Destaque do difratograma de amostra de osso humano moderno	107
Figura 37 – Localização aproximada dos pontos de coleta de sedimento	108
Figura 38 – Espectro FTIR da amostra óssea 2	110
Figura 39 – Espectro FTIR da amostra óssea 15A.....	111
Figura 40 – Espectro FTIR da amostra óssea 15B.....	111
Figura 41 – Espectro FTIR da amostra óssea 27	112
Figura 42 – Espectro FTIR da amostra óssea 28	112
Figura 43 – Espectro FTIR da amostra óssea 29	113

Figura 44 – Destaque do difratograma da amostra óssea 2	114
Figura 45 – Destaque do difratograma da amostra óssea 15B.....	115
Figura 46 – Destaque do difratograma da amostra óssea 27	115
Figura 47 – Destaque do difratograma da amostra óssea 28	116
Figura 48 – Destaque do difratograma da amostra óssea 29	116
Figura 49 – Difratograma da amostra sedimentar 555 após a identificação dos componentes minerais.....	118
Figura 50 – Difratograma da amostra sedimentar 1389 após a identificação dos componentes minerais.....	119
Figura 51 – Difratograma da amostra sedimentar 4432 após a identificação dos componentes minerais.....	119
Figura 52 – Gráfico do emprego do método do DA para a definição da Dac no dente 15B.....	120
Figura 53 – Gráfico comparativo do IR-SF e da relação C/P das amostras ósseas analisadas na espectroscopia no FTIR.....	124
Figura 54 – Comparação entre as alturas do pico Amida I das amostras arqueológica e moderna	125
Figura 55 – Gráfico comparativo do IR-SF e do C.I. (FWHM002) das amostras ósseas analisadas na DRX.....	126

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 – Tipos de cronologias e algumas formas para suas obtenções.....	18
Quadro 2 – Datações do Sítio Arqueológico Pedra do Alexandre, Carnaúba dos Dantas – RN	23
Quadro 3 – Lista das campanhas realizadas no Sítio Arqueológico Pedra do Alexandre e seus respectivos períodos	38
Quadro 4 – Caracterização inicial de alguns dos enterramentos evidenciados no Sítio Arqueológico Pedra do Alexandre	40
Quadro 5 - Visão geral das principais categorias de informações contidas no registro arqueológico microscópico	46
Quadro 6 – Lista dos diferentes processos diagenéticos que podem afetar um determinado sólido	50
Quadro 7 – Lista de pesquisas nas quais realizou-se a datações arqueológicas mediante emprego da espectroscopia de RPE no Brasil	67
Quadro 8 – Resultados das medições de pH dos sedimentos associados.....	117
Quadro 9 – Comparação entre os valores obtidos para o IR-SF das amostras ósseas arqueológicas e moderna	121
Quadro 10 – Comparação entre os valores obtidos para a relação C/P das amostras ósseas arqueológicas e moderna	122
Quadro 11 – Comparação entre os valores obtidos para a relação C/C das amostras ósseas arqueológicas e moderna	123
Quadro 12 – Comparação entre os valores obtidos para o C.I. (FWHM ₀₀₂) das amostras ósseas arqueológicas e moderna.....	126
Quadro 13 – Comparação entre os valores obtidos para o C.I. (2) das amostras ósseas arqueológicas e moderna	127
Quadro 14 – Comparação entre os valores obtidos para o C.I. (3) das amostras ósseas arqueológicas e moderna	127

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Média mensal dos índices pluviométricos para os municípios de Carnaúba dos Dantas e Acari, Rio Grande do Norte, entre os anos de 1982 e 2012, valores em milímetros	35
Tabela 2 – Porcentagens aproximadas dos componentes dos tecidos inorgânicos dos dentes.....	57
Tabela 3 – Valores das dimensões e das massas dos dentes disponibilizados	88
Tabela 4 – Valores das massas do esmalte do dente 15B e das irradiações realizadas nas suas respectivas alíquotas	90
Tabela 5 – Valores das alturas dos picos e do vale em 590, do IR-SF e das relações C/P e C/C da amostra de osso humano moderno.....	106
Tabela 6 – Valores das alturas dos picos e do C.I. da amostra de osso humano moderno	107
Tabela 7 – Escala de classificação do pH sedimentar disponibilizado pelo NRCS-USDA	109
Tabela 8 – Valores das alturas dos picos e do vale em 590, do IR-SF e das relações C/P e C/C da amostra óssea 2	110
Tabela 9 – Valores das alturas dos picos e do vale em 590, do IR-SF e das relações C/P e C/C da amostra óssea 15A.....	111
Tabela 10 – Valores das alturas dos picos e do vale em 590, do IR-SF e das relações C/P e C/C da amostra óssea 15B	111
Tabela 11 – Valores das alturas dos picos e do vale em 590, do IR-SF e das relações C/P e C/C da amostra óssea 27	112
Tabela 12 – Valores das alturas dos picos e do vale em 590, do IR-SF e das relações C/P e C/C da amostra óssea 28	112
Tabela 13 – Valores das alturas dos picos e do vale em 590, do IR-SF e das relações C/P e C/C da amostra óssea 29	113
Tabela 14 – Valores das alturas dos picos e do C.I. da amostra óssea 2	114
Tabela 15 – Valores das alturas dos picos e do C.I. da amostra óssea 15B	115
Tabela 16 – Valores das alturas dos picos e do C.I. da amostra óssea 27.....	115
Tabela 17 – Valores das alturas dos picos e do C.I. da amostra óssea 28.....	116
Tabela 18 – Valores das alturas dos picos e do C.I. da amostra óssea 29.....	116

Tabela 19 – Composição das amostras sedimentares analisadas por DRX (em porcentagem)	118
---	-----

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	18
1.1 Antecedentes e definição da problemática.....	22
1.2 Hipóteses, objetivos e estrutura.....	25
 2 CONTEXTUALIZAÇÃO ARQUEOLÓGICA DO OBJETO: DA ÁREA ARQUEOLÓGICA DO SERIDÓ AO SÍTIO ARQUEOLÓGICO PEDRA DO ALEXANDRE.....	29
2.1 O Sítio Arqueológico Pedra do Alexandre	33
2.2 Escavações realizadas e a caracterização dos vestígios evidenciados no Sítio Arqueológico Pedra do Alexandre	38
 3 QUADRO TEÓRICO-CONCEITUAL.....	43
3.1 O registro arqueológico em sua ótica microscópica	44
3.2 Fundamentos gerais da diagênese em vestígios arqueológicos	48
3.2.1 A diagênese óssea	51
3.2.2 A diagênese dos tecidos dentários	57
3.3 A fundamentação anterior à aplicação da espectroscopia de RPE e um breve histórico da técnica.....	59
3.4 A questão do tempo na Arqueologia.....	68
 4 METODOLOGIA.....	73
4.1 Para o experimento de datação com a espectroscopia de RPE.....	73
4.1.1 O método das doses aditivas (DA) aplicado à espectroscopia de RPE	77
4.1.2 O sinal RPE proveniente dos dentes	81
4.1.3 Justificativas e considerações para a metodologia de datação... 84	
4.1.3.1 Considerações quanto à exatidão.....	87
4.1.3.2 Considerações quanto aos causadores de possíveis erros e à natureza das amostras	87
4.1.4 Procedimentos adotados para o experimento de datação	88
4.2 Para a avaliação da extensão da diagênese nas amostras ósseas ...	92

4.2.1 Difração de Raio-X (DRX)	93
4.2.2 Espectroscopias vibracionais: no infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) e Raman	96
4.2.3 Procedimentos adotados para a avaliação	104
4.2.3.1 FTIR-ATR	105
4.2.3.2 DRX	106
4.3 Para a determinação do pH e da composição do solo.....	107
5 RESULTADOS	110
5.1 Índices diagenéticos.....	110
5.1.1 FTIR-ATR.....	110
5.1.2 DRX	113
5.2 Medições de pH	117
5.3 Composição do sedimento	118
5.4 Experimento de datação do dente 15B	120
6 DISCUSSÃO.....	121
7 CONCLUSÃO	130
8 CONSIDERAÇÕES FINAIS	134
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	137
APÊNDICE A – Conceituação das tradições gráficas identificadas na Área Arqueológica do Seridó.....	153
APÊNDICE B – Fundamentos básicos e técnicas necessárias para o cálculo da TD.....	156
ANEXO A – E-mail proveniente do laboratório Beta Analytic atestando a ausência do colágeno nos vestígios do indivíduo 29	157
ANEXO B – Visão das faces distais dos dentes 2 e 15B, respectivamente	158

1 INTRODUÇÃO

Dada a natureza histórica da Arqueologia, o estabelecimento das cronologias de eventos pretéritos e/ou a idade de vestígios arqueológicos é uma das mais importantes informações que podem ser determinadas por esta ciência. Essas cronologias podem possibilitar interpretações que visem desde a inserção de um achado arqueológico em seu contexto histórico, até mesmo a correlação de eventos ocorridos ao longo do tempo, durante o percurso da humanidade.

Uma relevante quantidade de métodos para se determinar a idade de um vestígio arqueológico foi sendo desenvolvida à medida que era almejado maior rigor no estabelecimento de cronologias, uma vez que em um determinado momento tais dados passaram a ser vistos como necessários, pelos pesquisadores deste campo científico, para se obter uma interpretação empiricamente fundamentada.

Tais métodos variam desde categorizações sistemáticas baseadas, por exemplo, em estruturas artísticas e/ou ornamentais presentes em um artefato arqueológico, o que resulta em cronologias consideradas relativas; até aqueles proporcionados pelas aplicações do conhecimento científico e tecnologias advindas da Física, da Química, das engenharias e, até mesmo, da Biologia, e que por sua vez provêm dados que possibilitam o estabelecimento de idades teoricamente tidas como absolutas (Quadro 1).

Quadro 1 – Tipos de cronologias e algumas formas para suas obtenções

Cronologias relativas	Cronologias absolutas
a) Primária <i>Estratigrafia</i> <i>Seriação</i> <i>Tipologia</i>	a) Históricas <i>Associativas</i> <i>Intrínsecas</i>
b) Secundária <i>Periodização</i>	b) “Científicas” <i>Dendrocronologia</i> <i>Radiocarbono</i> <i>(dentre outras)</i>

Fonte: adaptado de LUCAS (2005, p. 5).

Obviamente que nem sempre o arqueólogo teve à sua disposição tal quantidade de métodos de datação. Para aqueles que pesquisavam em um contexto histórico isto não foi necessariamente um problema, visto que em muitos casos possuíam acesso a documentos que ofereciam narrativas históricas nas quais um

determinado achado poderia – ou não – estar inserido. No entanto, o mesmo não ocorre para os estudiosos da Pré-História (TRIGGER, 2004).

Apesar dos primeiros esforços a fim de se estabelecer métodos tidos como de datação absoluta remontarem ao início do Século XX, até à primeira metade do mesmo século praticamente nenhum método que hoje é considerado como de tal tipo de datação possuía sua eficácia comprovada. As exceções eram a Dendrocronologia, estabelecida pelo astrônomo Andrew Ellicott Douglass, e a datação por Radiocarbono, desenvolvida pelo químico Willard Libby, ambas surgidas ainda na primeira metade do referido século, nos Estados Unidos (DOUGLASS, 1914; 1919; 1920; LIBBY, 1955). Contudo, um reconhecimento mais amplo da eficácia destes dois métodos somente se deu nas décadas posteriores (RENFREW, BAHN, 1998; BLACKWELL, 2006).

Desta forma, pode se afirmar que o surgimento de métodos de datação absoluta esteve em grande parte atrelado ao desenvolvimento tecnológico e científico propiciado pelas ciências naturais – Física e Química, em especial – e engenharias, que buscavam assim suprir demandas de outras ciências, como a Geologia e a Arqueologia, uma vez que para se obter as idades absolutas dos objetos de pesquisa destas ciências é necessário o acesso a informações contidas nos mesmos, mas que não estão ao alcance da mera observação.

Um exemplo dessa afirmação seria o inegável impacto que a utilização da datação por radiocarbono causou a partir da década de 1950, e em especial nos últimos 25 anos, quando foram associados aceleradores de partículas à técnica e passou a se fazer uso de curvas de calibração. Impacto materializado na forma de inúmeras contribuições para as interpretações arqueológicas e históricas, trazendo respostas às vezes revolucionárias para questões básicas e antigas que habitavam o seio da pesquisa arqueológica desde o Século XVIII (BAR-YOSEF, 2000). No entanto, a busca pelo estabelecimento de cronologias por parte dos estudiosos da Pré-História certamente não é uma necessidade surgida apenas no século passado.

Já no Século XIX¹, dada à já citada ausência naquele momento de tecnologias que provessem datações absolutas, recorreu-se então à observação do desenvolvimento de aspectos tipológicos por entre determinadas classes de artefatos

¹ Mais precisamente a partir de 1840, ano que teria dado início a um período, por vezes, denominado como período dedutivo-classificatório, que se estenderia até o início do século seguinte (RENFREW; BAHN, 1998).

reunidos em museus ou coleções privadas para se gerar interpretações quanto à cronologia relativa das mesmas² (POLLARD et al., 2006).

O pioneirismo em tal tarefa é creditado ao erudito dinamarquês Christian Jürgensen Thomsen que ao ter acesso à coleção de antiguidades do Museu de Antiguidades Nórdicas³, e aos respectivos registros do contexto destes artefatos, os utilizou para prover uma sólida fundamentação empírica ao sistema que ficaria conhecido como Sistema das Três Idades, que, por sua vez, era definido pela constatação de que artefatos Pré-Históricos poderiam ser classificados entre os tipos de materiais que os compunham e predominavam em determinados períodos, denominados por ele como Idades da Pedra, do Bronze e do Ferro (PETERSEN, THOMSEN, PAULSEN, 1837; THOMSEN, 1869; TRIGGER, 2004).

Thomsen sabia que artefatos líticos foram produzidos, na maioria dos casos, anteriormente aos de bronze, e estes, de igual forma, foram produzidos anteriormente aos artefatos de ferro. No entanto, o problema a ser sanado por Thomsen baseava-se na criação de um método sistemático para identificar possíveis artefatos líticos produzidos na Idade do Bronze e/ou artefatos de bronze produzidos na Idade do Ferro⁴. Ao obter sucesso nesta tarefa, ele rechaçou a ideia de que o sistema em questão era um esquema baseado somente na intuição e/ou no senso comum, transformando-o em um sistema de cronologia relativa efetivamente suportado por evidências arqueológicas (TRIGGER, 2004; WEINER, 2010). Alguns anos depois, o arqueólogo Jens Jacob Worsaae, compatriota e pupilo de Thomsen, seguiu os passos deste último e buscou confirmar a abordagem do Sistema das Três Idades associando evidências estratigráficas, de sítios arqueológicos nos quais trabalhara, com a coleção de artefatos encontrados nas diferentes camadas evidenciadas nos mesmos, aporte de importância ímpar no ofício arqueológico e que, na época, ofereceu mais subsídios de suporte para a consolidação do sistema em questão (WORSAAE, 1849; 1882).

Posteriormente, os trabalhos de Worsaae inauguraram uma abordagem interdisciplinar para o registro arqueológico, abordagem essa que tem sido uma parte integrante do ofício arqueológico desde então. Ele usou do conhecimento de diversas

² Mas não somente isso, também possibilitava o surgimento de interpretações sobre aonde determinados objetos podem ter se originado, se eles eram considerados “exóticos” ou “importados” (TRIGGER, 2004; POLLARD et al., 2006).

³ Atual Museu Nacional da Dinamarca, em Copenhague.

⁴ Trigger (2004, p. 76), lembra que “[...] as fases de Thomsen não eram [exclusivamente] o resultado de um arranjo mecânico de artefatos, antes se baseava [também] em análises confluentes de estilo, decoração e contexto [...]”.

disciplinas já existentes na época para a interpretação dos vestígios arqueológicos de concheiros localizados no atual litoral dinamarquês. A equipe a qual chefiava incluía também um biólogo e um geólogo, e essa abordagem multidisciplinar resultou na reconstrução do paleoambiente da região à época da ocupação, na constatação da presença de cães domesticados por entre o(s) grupo(s) ocupante(s) do local e no mapeamento da distribuição das fogueiras evidenciadas (WEINER, 2010).

Esse sistema de determinação de cronologias relativas consolidado por Thomsen e Worsaae, dada a facilidade de replicação, viria a ser empregado em larga escala por toda a Europa ainda no Século XIX, pelo arqueólogo sueco Gustav Oscar Montelius, tendo sido ainda, em parte, refinado por ele. No entanto, o enfoque posteriormente denominado como Histórico-Cultural, que vigorava neste período e influenciava os arqueólogos da época, parecia deixar poucas brechas para se estudar as cronologias de uma forma ainda mais sistemática, o que resultava em tentativas de estabelecimento de cronologias absolutas, em diversas partes do continente europeu, um tanto quanto duvidosas e generalizantes por parte de Montelius⁵. Tal postura pode ser explicada, possivelmente, pelo fato de que o arqueólogo sueco estava mais preocupado em definir sequências tipológicas mais confiáveis de artefatos arqueológicos que pudessem oferecer maiores suportes para as suas aspirações difusionistas de explicação do desenvolvimento cultural europeu. Sendo assim, parece ficar claro que o principal compromisso de Montelius, então, não era o de estabelecer cronologias. Já a multidisciplinaridade proposta e empregada por Worsaae seria apropriada, posteriormente também, por arqueólogos funcionalistas que arregimentariam e inseririam no ofício arqueológico uma maior variedade de disciplinas e profissionais para se chegar a interpretações mais elaboradas, tradição que se mantém até os dias atuais (TRIGGER, 2004).

Pode se concluir, então, que os exemplos de Thomsen e Worsaae lançaram bases fundamentais para o estabelecimento de uma postura que envolve a busca em se extrair a maior quantidade possível de informação do registro arqueológico. Postura essa que talvez seja a única opção para aqueles que estudam vestígios pré-históricos.

⁵ Já a um nível regional, Montelius (1888; 1922) mostrou-se mais bem-sucedido, visto que sua divisão proposta para a Idade do Bronze na Escandinávia ainda é comumente aceita na atualidade, apresentando pequeno erro frente as cronologias absolutas proporcionadas pelo surgimento do método de datação por radiocarbono.

E para que a mesma pudesse ser apropriada adequadamente no ofício arqueológico, dois “fenômenos” tiveram que ocorrer neste meio desde então:

- a) a adoção de uma forma de conhecimento multidisciplinar, como já apresentado anteriormente, advindo quase que em sua totalidade das chamadas ciências naturais e das engenharias; e
- b) a aceitação de que um vestígio arqueológico pode também ser analisado em uma “ótica microscópica”, invisível ao mero olhar. Tendo à disposição os devidos instrumentos necessários para tal tarefa, obviamente, tal ótica pode oferecer uma tão variada e rica gama de informações quanto o registro visível o faz.

1.1 Antecedentes e definição da problemática

Intervenções realizadas no Sítio Arqueológico Pedra do Alexandre, localizado no município potiguar de Carnaúba dos Dantas, proporcionaram, dentre outros resultados, o estabelecimento de 11 datações radiocarbônicas de carvões vegetais associados a sete sepultamentos evidenciados em sua área (MARTIN, 1995/1996; 2003; 2008; MARTIN et al. 2008). As amostras foram enviadas pelo Núcleo de Estudos Arqueológicos (NEA), da Universidade Federal de Pernambuco (UFPE), para serem datadas no Laboratório de Geocronologia do Instituto de Física-Química *Rocasolano*, pertencente ao *Consejo Superior de Investigaciones Científicas* (CSIC), em Madri, na Espanha. As datações, por sua vez, foram calibradas no *Centre de Datation par le RadioCarbone* da *Université Claude-Bernard-Lyon 1*, na cidade de Lyon, na França (QUEIROZ, 2002; MARTIN, 1995/1996).

Os dados provenientes de tais datações vieram a possibilitar o estabelecimento de uma sequência cronológica, para uma ocupação humana não necessariamente contínua do sítio, que partiria de aproximadamente 9.400 anos AP e se prolongaria até 2.620 anos AP (Quadro 2). (MARTIN, 1994/1995).

Quadro 2 – Datações do Sítio Arqueológico Pedra do Alexandre, Carnaúba dos Dantas – RN

Amostra	Idade (AP)	Setor	Quadrado	Camada	Nível	Profundidade (cm)	Sepultamento associado
CSIC-1061	2620±60	II	A	1	2	52	Sepultamento nº 7 primária, 2 crianças
		IV	B				
CSIC-1053	2750±40	IV	B	2	1	61	Sepultamento nº 9 secundário ⁶ , 1 adulto masculino ⁷
CSIC-945	2860±25	XI	B	1	-	18	Nível da sepultura 9
CSIC-966	2890±25	IV	B	2	1	-	Sepultamento nº 9 secundário, 1 adulto masculino
CSIC-1054	4160±70	XI	C	-	-	63	Sepultamento nº 2, primária, 1 adulto masculino
CSIC-943	4710±25	XI	C	2	-	-	Sepultamento nº 1, secundária coletiva, 1 adulto, 2 crianças e 1 feto
CSIC-1060	5790±60	V	A	2	3	81,5	Sepultamento nº 6, secundária, 1 criança
CSIC-1052	6010±60	XI	B	-	-	55	Nível inferior da sepultura nº 1
CSIC-965	8280±30	V	A	3	1	84,5	Sepultamento nº 4, primária, 1 adulto feminino
CSIC-967	9400±35	V	A	1	3	47,5	Sepultamento nº 3, secundária, 1 criança
CSIC-1051	9400±90	XI	B	1	3	42	Nível da sepultura nº 3

Fonte: adaptado de QUEIROZ (2002, p. 270); e de MARTIN (1995/1996, p. 112).

⁶ Os enterramentos secundários definem-se pela constatação da realização de um tratamento dispensado aos ossos de um indivíduo. Estes tratamentos eram geralmente realizados pelas sociedades pré-históricas quando da retirada de um corpo, que então somente apresentava seus tecidos duros, do respectivo local onde havia sido inicialmente acomodado, para ser transportado para outro espaço onde seria enterrado de forma definitiva (CISNEIROS, 2006).

⁷ BORGES, Cláudia Cristina do Lago. **Uma narrativa pré-histórica. O cotidiano de antigos grupos humanos no sertão do Seridó/RN**. 183f. Tese (Doutorado) – Programa de Pós-graduação em História, Universidade Estadual de São Paulo, 2008.

Mutzenberg (2007, p. 117) alerta, no entanto, que para se gerar uma interpretação melhor confirmada quanto à ocupação do Sítio Arqueológico Pedra do Alexandre, é necessária a realização de datações absolutas e diretas de todos os sepultamentos – ou, se possível, de todos os indivíduos exumados – por Radiocarbono empregando a modalidade de *Accelerator Mass Spectrometry*⁸ (AMS), pois segundo o autor citado, “devido aos constantes revolvimentos dos sedimentos observados, a datação de Radiocarbono de carvões associados pode conter erros, levando a análises imprecisas”.

Para este fim, amostras de osso e um dente, ambos provenientes do sepultamento 29 evidenciado no Sítio Arqueológico Pedra do Alexandre, foram enviados no segundo semestre de 2011 para o laboratório estadunidense de datações por Radiocarbono, *Beta Analytic*, a fim de serem datados por meio do emprego da modalidade de AMS. Tal aplicação, por sua vez, não gerou resultados, nem mesmo laudos, uma vez que, segundo o próprio laboratório (ANEXO A), as amostras não mais possuíam quantidades de material orgânico – o colágeno – suficientes para a realização da datação, ou seja, as amostras apresentavam-se diageneticamente alteradas.

Por terem sido enviadas amostras consideradas como as mais bem conservadas dentre as disponíveis, infere-se que nenhum material ósseo ou dente evidenciado no referido sítio possa ser datado por Radiocarbono, mesmo através de modalidades mais exatas e sensíveis como a de AMS.

Levando-se em consideração tais antecedentes, assim definem-se as questões que compõem a problemática desta pesquisa:

- a) Quais fatores contextuais podem ter ocasionado a diagênese e a consequente perda do colágeno nas amostras?
- b) Estariam, de fato, todos os vestígios ósseos exumados no Sítio Arqueológico Pedra do Alexandre diageneticamente alterados ao ponto de não mais ser possível datá-los por Radiocarbono-AMS?

⁸ Espectrometria por Aceleração de Partículas, em tradução livre. Em vez de se estimar as taxas de emissão de partículas-beta (radiação- β), produto da desintegração natural do carbono-14, como o faz o método tradicional radiométrico inventado por Libby (1955), o que é estimado é a quantidade de radioisótopos do carbono (^{12}C , ^{13}C e ^{14}C) presentes na amostra. Ao final, uma triagem é então realizada para que somente a quantidade relativa de átomos de carbono-14 (^{14}C) seja determinada (MALAINEY, 2011; POLLARD et al., 2006).

- c) Se sim, haveria a possibilidade dos mesmos serem datados diretamente e de forma absoluta por outra técnica? e
- d) Caso positivo, suas idades seriam próximas às dos carvões datados?

1.2 Hipóteses, objetivos e estrutura

Definida então a problemática, as hipóteses são referentes aos quatro componentes da mesma:

- a) Da ausência de material orgânico nas amostras enviadas para datação: admite-se que ao longo do tempo houve no Sítio Arqueológico Pedra do Alexandre um fluxo de água, mesmo que tímido, ocasionado pela ação de chuvas e possibilitado pela porosidade característica de sedimentos inconsolidados (MUTZENBERG, 2007). Supõe-se então que um fator ainda não constatado, que seria o potencial hidrogeniônico (pH) ácido do solo do sítio, aliado à constatação anterior teria ocasionado nos vestígios ósseos ali evidenciados uma extensa perda de seus respectivos componentes orgânicos pela ação de hidrólise ácida;
- b) Das amostras: por terem sido enviadas para datação por Radiocarbono-AMS as amostras mais bem conservadas disponíveis, provavelmente nenhum material ósseo ou dente evidenciado no referido sítio possui material orgânico em quantidades suficientes para ser datado por esta técnica;
- c) Do método para a datação de amostras nas quais houve perda do material orgânico: um método de datação absoluta e que possa ser aplicado com eficácia em amostras de material inorgânico remanescentes em vestígios humanos poderia ser capaz – em teoria – de fornecer as datações diretas dos esqueletos exumados. A única técnica atualmente disponível e que seria capaz de tal realização é a espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica (RPE) aplicada à datação de dentes; e
- d) Da cronologia: no sítio, fora constatada a realização, sucessivas vezes, do ritual pré-histórico de acender uma fogueira sobre um enterramento (primário ou secundário) recentemente realizado, prática essa que já foi identificada também em outras localidades do continente americano (MUTZENBERG, 2007; SANTOS, 2011). Tal constatação levaria a crer que

os esqueletos, depois de datados, deverão apresentar idades que se enquadrariam no intervalo cronológico de ocupação humana já estabelecido para o Sítio Arqueológico Pedra do Alexandre, que é entre 2.620 a 9.400 anos AP – ou pelo menos seriam muito próximas desse intervalo. Desse modo, o experimento de datação a ser realizado nesta pesquisa deve apenas confirmar tal cronologia.

Tendo então as hipóteses apresentadas, o objetivo geral desta pesquisa delineia-se no sentido de se realizar um experimento de datação absoluta, direta e confiável dos esqueletos exumados no Sítio Arqueológico Pedra do Alexandre mediante emprego da espectroscopia de RPE em dentes provenientes dos mesmos.

Já os objetivos específicos a serem almejados no decorrer desta pesquisa são os seguintes:

- a) Avaliar a extensão da diagênese óssea nos indivíduos exumados no Sítio Arqueológico Pedra do Alexandre;
- b) Determinar o pH e a composição mineralógica de amostras do solo do referido sítio;
- c) Identificar o(s) fator(es) que ocasionou/ocasionaram a ocorrência da diagênese;
- d) Relacionar os fatores causadores da diagênese óssea com a extensão da mesma; e
- e) Comparar a(s) idade(s) obtida(s) de forma direta com as mesmas obtidas pela datação de carvões.

A justificativa para esta pesquisa é a de que a possibilidade do estabelecimento de uma cronologia absoluta, direta e confiável da maior quantidade possível de esqueletos exumados no Sítio Arqueológico Pedra do Alexandre possibilitará interpretações mais precisas em relação aos períodos das ocupações humanas do referido local – e conseqüentemente da região na qual o referido sítio está inserido – em um contexto pré-histórico. O sucesso na datação de um indivíduo exumado permitiria, por sua vez, a replicação de tal experimento em outras amostras provenientes do mesmo sítio e/ou de outros que apresentassem contextos semelhantes.

O desenvolvimento deste trabalho dar-se-á de acordo com a seguinte estruturação:

No próximo capítulo é realizada toda a contextualização do Sítio Arqueológico Pedra do Alexandre pertinente a esta pesquisa, desde a sua localização, passando também por suas características, até à caracterização dos sepultamentos evidenciados nas intervenções arqueológicas realizadas em sua área a partir da década de 1990.

Já no terceiro capítulo, é apresentada a construção de um quadro teórico-conceitual que envolve:

- a) a ótica microscópica do registro arqueológico e quais informações podem ser obtidas da mesma a partir deste tipo de análise;
- b) os processos diagenéticos que mais frequentemente alteram, micro e macroscopicamente, o registro arqueológico, incluindo-se aqui de forma mais específica como tais processos ocorrem em ossos e dentes, ambos objetivos desta pesquisa;
- c) a fundamentação existente e anterior à aplicação da espectroscopia de RPE seguida de um breve histórico do surgimento e da utilização desta técnica; e
- d) por fim, a questão do tempo em Arqueologia e como este conceito tem sido debatido nos últimos anos.

No quarto capítulo são relatados os procedimentos metodológicos que foram empregados no decorrer desta pesquisa. Nele são apresentadas as técnicas escolhidas visando tanto a resolução da problemática quanto o alcance dos objetivos geral e específicos da investigação realizada, as justificativas para tais escolhas junto aos fundamentos específicos das técnicas escolhidas e as considerações que devem ser realizadas quanto a aplicação destas técnicas escolhidas nos objetos analisados.

No quinto capítulo são apresentados os resultados de todas as análises realizadas ao longo desta pesquisa, onde os dados mais pertinentes à mesma serão destacados.

O sexto capítulo, de discussão dos resultados apresentados, tem por finalidade expor as interpretações realizadas acerca dos dados destacados no capítulo anterior, mostrando suas implicações nas amostras analisadas.

Já o sétimo capítulo, aquele que conclui a pesquisa, visa relacionar as interpretações obtidas, a partir das observações dos resultados, com a problemática e os objetivos geral e específicos da investigação realizada, demonstrando se os últimos foram alcançados e os problemas resolvidos.

Por fim, dar-se-á o oitavo e último capítulo desta dissertação, onde serão ordenadas considerações finais na forma de recomendações e sugestões para futuras pesquisas a serem realizadas e que envolvam análises/datações de dentes e/ou ossos alterados diageneticamente.

2 CONTEXTUALIZAÇÃO ARQUEOLÓGICA DO OBJETO: DA ÁREA ARQUEOLÓGICA DO SERIDÓ AO SÍTIO ARQUEOLÓGICO PEDRA DO ALEXANDRE

O Sítio Arqueológico Pedra do Alexandre está localizado no território do município de Carnaúba dos Dantas, no estado do Rio Grande do Norte, e é um dos sítios arqueológicos que compõem a Área Arqueológica⁹ do Seridó¹⁰, inserida em grande parte na Microrregião do Seridó Oriental¹¹, uma das dezenove subdivisões deste tipo do referido estado (Figuras 1 e 2). (RAMOS, 1995/1996; MARTIN, 1995/1996; QUEIROZ; CARDOSO, 1995/1996).

Figura 1 – Indicação da localização da Microrregião do Seridó Oriental no mapa do estado do Rio Grande do Norte



Fonte: adaptada do site do GEDEV-UFRSA: < <http://gedev.blogspot.com.br/>>. Acesso em: 24 Nov. 2014.

⁹ Uma área arqueológica pode ser definida como uma divisão geográfica na qual está delimitado um número expressivo de sítios pré-históricos (MARTIN, 2008; MARTIN et al., 2008);

¹⁰ O Seridó situa-se no semiárido nordestino, região quente e seca, apresentando uma paisagem característica da caatinga. A vegetação é arbustiva caducifolia, adaptada ao clima da região, com poucas áreas arbóreas, no entanto, dominada por uma diversa variedade de cactáceas (QUEIROZ, 2002; MARTIN, 1995/1996);

¹¹ E em parte também no estado da Paraíba, principalmente nos municípios de Picuí e Pedra Lavrada, na região denominada como Seridó Paraibano, mas outros municípios do referido Estado também são comumente considerados como componentes da área arqueológica citada, como Cuité, Seridó, Soledade e Várzea (MARTIN, 2008; VIDAL, 2009).

Figura 2 – Indicação da localização da Área Arqueológica do Seridó entre os estados do Rio Grande do Norte e da Paraíba



Fonte: adaptada de PESSIS e MARTIN (2002, apud MUTZENBERG, 2007, p. 1).

A área arqueológica do Seridó é geograficamente delimitada pelo Rio Seridó e seus afluentes, dentre os quais se destaca o Rio Carnaúba, no estado do Rio Grande do Norte. Tal área arqueológica tem sido alvo de estudos por parte de diversos pesquisadores desde a década de 1980 quando se iniciaram as pesquisas na região, a partir das cidades de Carnaúba dos Dantas e Parelhas, coordenadas pela arqueóloga e professora da UFPE, Gabriela Martin. Nesse período foram realizadas uma série de intervenções – escavações e prospecções – na Área. As consequentes coletas, análises e, até mesmo, datações absolutas de materiais evidenciados tiveram como resultados uma variada gama de trabalhos científicos publicados em periódicos e anais de congresso, ou apresentados às bancas acadêmicas de diversas universidades (BORGES, 2008; MARTIN, 2008; MARTIN et al., 2008; VIDAL, 2009).

Nas prospecções realizadas foram registrados quase uma centena de sítios pré-históricos – em alturas entre 360 e 500 metros acima do nível do mar – entre

abrigos com pinturas, gravuras, sítios líticos de superfície e/ou estruturas funerárias, o que indica que a Área Arqueológica do Seridó apresenta um padrão de assentamentos que já foi registrado em outras áreas do nordeste brasileiro, que é a ocupação de abrigos sob rocha por grupos caçadores-coletores (MARTIN, 2008; MARTIN et al., 2008; VIDAL, 2009).

Entre os sítios pré-históricos encontrados na área citada, destacam-se principalmente os abrigos que apresentam pinturas e gravuras rupestres que, por sua vez, representam o universo simbólico dos grupos pré-históricos que habitaram a região em contextos pré-históricos (VIDAL apud MARTIN, 1995/1996; MARTIN et al., 2008).

Nos abrigos onde foram encontrados grafismos rupestres identificaram-se três tradições gráficas: a Tradição Nordeste e a Tradição Agreste de pinturas – sendo a primeira na forma da Subtradição Seridó –, e a Tradição Itacoatiara de gravuras (Figura 3). Maiores informações quanto a essas três tradições, além dos próprios conceitos de tradição e subtradição, podem ser encontradas no APÊNDICE A (MARTIN et al., 2008; VIDAL, 2009).

Figura 3 – Exemplos de registros rupestres encontrados na área arqueológica do Seridó, sítios Xique-xique I e Riacho das Pinturas, respectivamente, em Carnaúba dos Dantas



Fonte: adaptada de VÁSQUES (2009, p. 107); e de LIMA (2010).

Segundo afirma Vidal (2009) uma relação pode ser estabelecida entre a ocorrência dessas tradições rupestres e a litologia, a geologia e a geomorfologia da região. Os abrigos que apresentam pinturas da Tradição Nordeste, classificados na Subtradição Seridó, situados a meia encosta das serras, são formados geralmente na base de grandes blocos de gnaiss e xisto biotítico desprendidos devido à erosão do topo da serra – nestes mesmos tipos de rochas também são encontrados os sítios

com gravuras, ou seja, da Tradição Itacoatiara, que ocorrem mais frequentemente nas rochas encontradas nas beiras dos córregos –, como é o caso, por exemplo, dos sítios Cacimba das Cabras e Cachoeira do Pedro, ambos localizados no município de Picuí, no estado da Paraíba. Os topônimos dos referidos sítios indicam, com precisão, a posição que eles ocupam no relevo local, assim como os sítios de tradição Nordeste cujos topônimos são, por exemplo, do tipo “furna” ou “talhado”, o que indicam, por sua vez, a morfologia dos mesmos (BORGES, 2008; VIDAL, 2009).

Já as pinturas da Tradição Agreste estão localizadas em abrigos sob grandes matacões de granito também resultantes do desprendimento ocasionado pela erosão que ocorre no topo das serras, nesse caso das graníticas, e que por vezes rolam até os vales criados pelos fluxos de água da região, dentre os quais se destaca o Rio Carnaúba. Tais sítios são localizados mais especificamente nos municípios de Acarí, Currais Novos e Cerro Corá, todos do estado do Rio Grande do Norte, a uma distância de aproximadamente 20 quilômetros do município de Carnaúba dos Dantas. Todos os sítios arqueológicos encontrados no município de Currais Novos, por exemplo, estão localizados em matacões que se deslocaram até um curso d’água da região, mais especificamente naqueles localizados nas proximidades do Rio Totoró, onde é possível se encontrar os cinco sítios registrados no referido município. Assim como acontece nos abrigos que apresentam pinturas da Tradição Nordeste, Subtradição Seridó, os topônimos dos abrigos que apresentam pinturas da Tradição Agreste também fazem referência à morfologia dos mesmos, como é o caso da Pedra do Letreiro, da Pedra Furada e da Pedra dos Namorados, por exemplo. No município de Cerro Corá, as características de alguns dos sítios lá encontrados são muito semelhantes às dos sítios de Currais Novos por serem localizados sobre córregos de água, como é o caso do sítio da Pedra da Gameleira, por exemplo. Já outros sítios do município de Cerro Corá, como o sítio da Pedra do Sino, possuem a forma de “caldeirões” que se enchem de água na época de chuvas e servem de reservatórios na época da seca (VIDAL, 2009).

Dessa forma, verifica-se, portanto, que a área arqueológica do Seridó apresenta duas tipologias bem distintas de sítios com registros rupestres:

- a) Os abrigos sob blocos de gnaiss, onde foram reproduzidas as tradições Nordeste e Itacoatiara, incluem-se aqui os blocos de micaxistos e de xistos biotíticos; e

- b) Os abrigos sob grandes matacões de granito, onde são encontradas pinturas da tradição Agreste.

Tem-se, então, dois tipos de rocha característicos do domínio denominado como “Faixa Seridó”¹², onde está geologicamente inserida a área arqueológico de mesmo nome (MUTZENBERG, 2007; VIDAL, 2009).

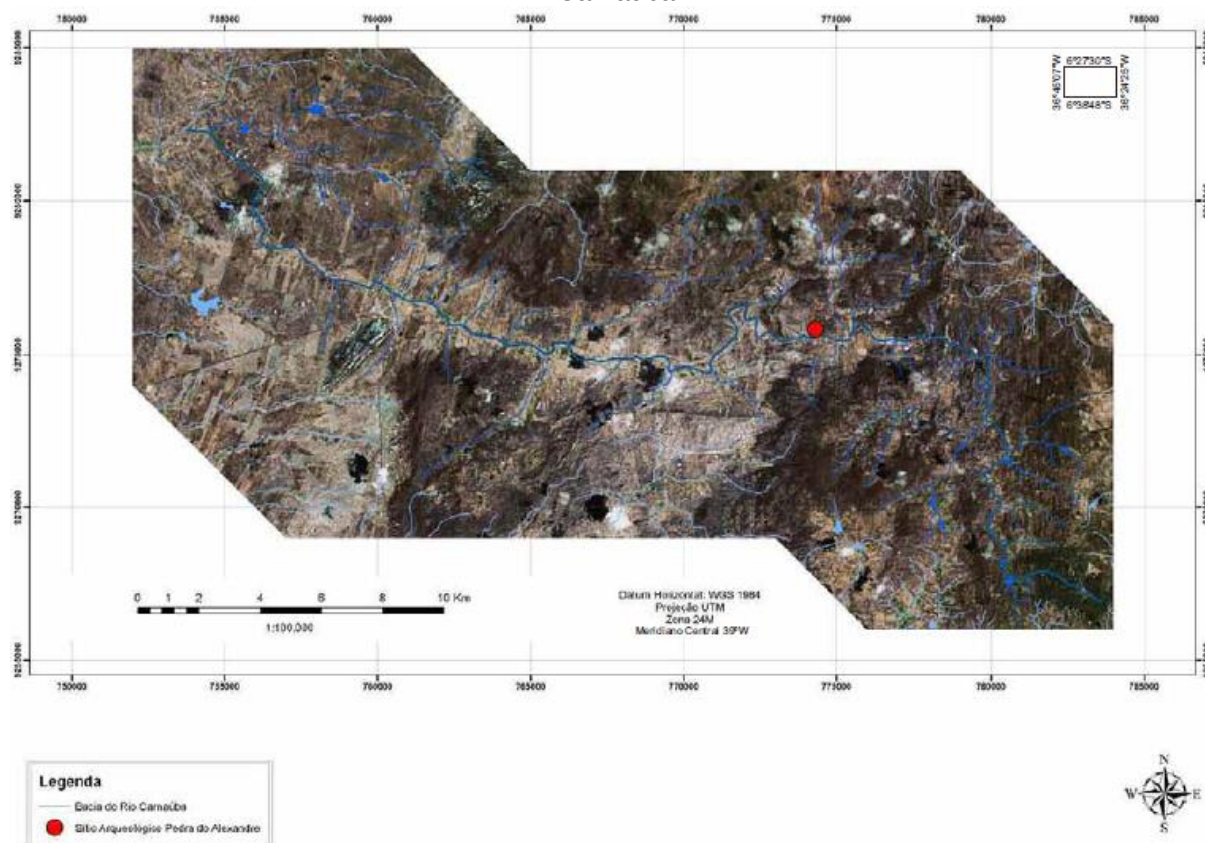
Tais informações apresentadas até aqui proporcionam a identificação de alguns elementos iniciais componentes das hipóteses que versam acerca da ocupação humana na região citada e que, por sua vez, são consideradas aceitáveis em estudos mais recentes realizados na mesma: A primeira hipótese seria de que grupos ligados à Tradição Nordeste teriam se deslocado do sudeste do Piauí para a região do Seridó. A segunda aponta para uma ocupação pré-histórica diacrônica empreitada por grupos de diferentes tradições rupestres que se deslocaram para a região em diversas levas. Alguns destes elementos também abrem espaços para estudos contextuais ainda mais reduzidos, espacialmente falando, quanto a esta ocupação, como é o caso do estudo do Sítio Arqueológico Pedra do Alexandre, atualmente o sítio que contém a maior quantidade de dados acerca das cronologias de ocupação humana na região em períodos pré-históricos (MUTZENBERG, 2007; MARTIN, 2008).

2.1 O Sítio Arqueológico Pedra do Alexandre

O Sítio Arqueológico Pedra do Alexandre, também conhecido como Pedra do Chapéu, está situado a aproximadamente 50 metros de distância do leito do Rio Carnaúba (Figura 4), a uma altitude de 414 metros acima do nível do mar (MUTZENBERG, 2007; BORGES, 2008).

¹² Que apresenta litologia dominante também de quartzito e quatzo-feldspatos (MARTIN, 2008). O relevo da região é predominantemente suave-ondulado e cortado pelo rio Seridó e seus afluentes – formando vales estreitos – e com a presença de inselbergs (MUTZENBERG, 2007).

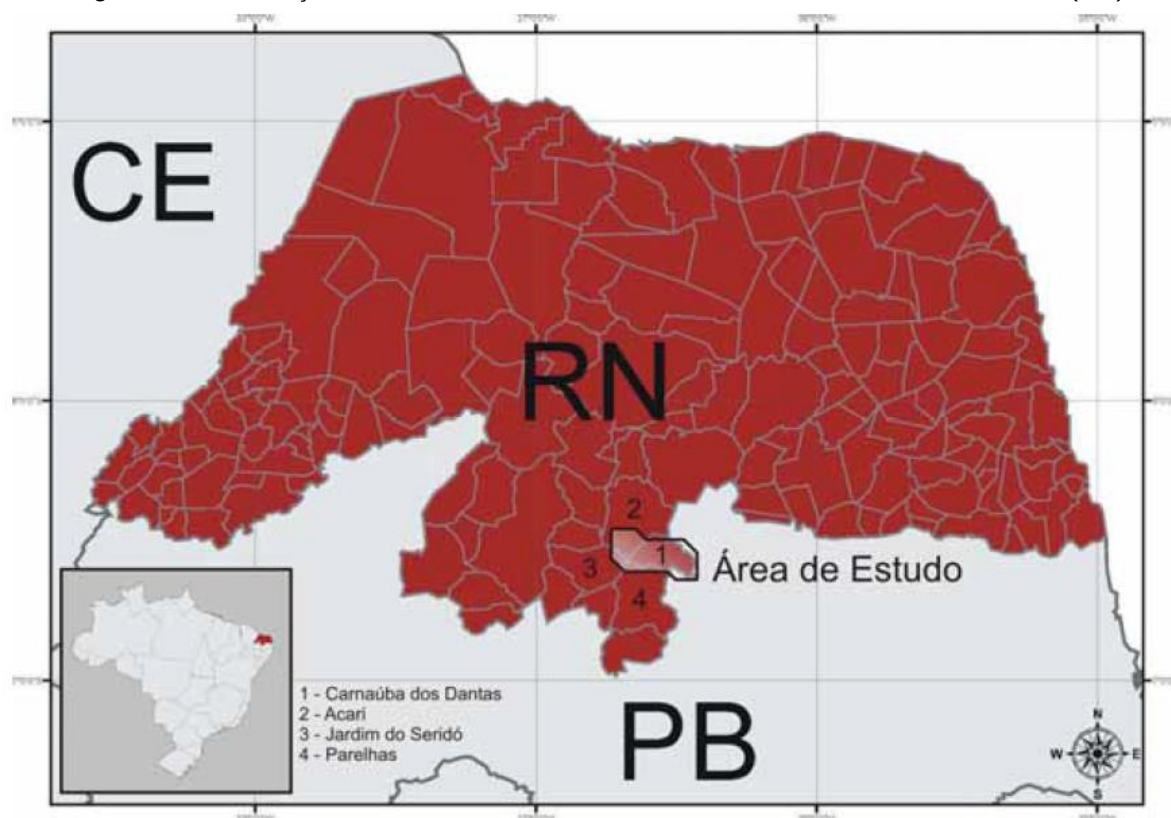
Figura 4 – Localização do Sítio Arqueológico Pedra do Alexandre em relação ao Vale do Rio Carnaúba



Fonte: adaptada de MUTZENBERG (2007, p. 42).

Já o Vale do Rio Carnaúba, por sua vez, localiza-se na Mesorregião Central Potiguar, mais precisamente na já anteriormente citada Microrregião do Seridó Oriental, estando inserido dentro dos limites territoriais dos municípios de Carnaúba dos Dantas e Acari, no estado do Rio Grande do Norte (Figura 5), sendo localizado na cartografia regional entre as coordenadas $06^{\circ}27'48.42''\text{S}$ / $36^{\circ}43'17.54''\text{W}$ e $06^{\circ}38'01.59''\text{S}$ / $36^{\circ}25'53.47''\text{W}$ nas cartas confeccionadas pela Sudene – em escala de 1:100.000: SB.24-Z-B-II de 1982, SB.24-Z-B-V de 1985 e SB.24-Z-B-VI de 1972 –, ao passo que as coordenadas do Sítio Arqueológico Pedra do Alexandre são $6^{\circ}32'43''\text{S}$ e $36^{\circ}31'10''\text{W}$ (MUTZENBERG, 2007).

Figura 5 – Localização do Vale do Rio Carnaúba no estado do Rio Grande do Norte (RN)



Fonte: adaptada de MUTZENBERG (2007, p. 2).

Atualmente o Vale do Rio Carnaúba encontra-se sob efeito do clima semiárido, com baixa pluviometria (Tabela 1), e uma vegetação hiperxerófila e sub-desértica (MUTZENBERG, 2007).

Tabela 1 – Média mensal dos índices pluviométricos para os municípios de Carnaúba dos Dantas e Acari, Rio Grande do Norte, entre os anos de 1982 e 2012, valores em milímetros

Carnaúba dos Dantas												
Mês	Jan.	Fev.	Mar.	Abr.	Mai.	Jun.	Jul.	Ago.	Set.	Out.	Nov.	Dez.
mm	38	85	143	120	44	19	11	3	2	2	3	17
Acari												
Mês	Jan.	Fev.	Mar.	Abr.	Mai.	Jun.	Jul.	Ago.	Set.	Out.	Nov.	Dez.
mm	45	90	146	124	52	21	14	4	2	3	3	17

Fonte: adaptada do site *Climate Data*: <<https://pt.climate-data.org/location/880367>> e <<https://pt.climate-data.org/location/42621>>, respectivamente. Acesso em: 15 Jan. 2016.

A região na qual o vale se encontra sofre rápido processo de desertificação e o referido rio, antes perene, está cada vez menos caudaloso. Porém, há aproximadamente 10.000 anos, período que corresponde às datações mais antigas obtidas na região referentes à ocupação humana, as características climáticas do local eram diferentes das atualmente encontradas: a antiga perenidade dos rios teria

possibilitado condições mais amenas para a ocupação da região por grupos humanos pré-históricos (MUTZENBERG, 2007; QUEIROZ, 2002; MARTIN, 1995/1996).

Segundo Mutzenberg (2007), sob o ponto de vista de quem procede das margens do Rio Carnaúba, o Sítio Arqueológico Pedra do Alexandre seria um elemento paisagístico notável (Figura 6).

Figura 6 – Vista geral do Sítio Arqueológico Pedra do Alexandre a partir do vale do Rio Carnaúba

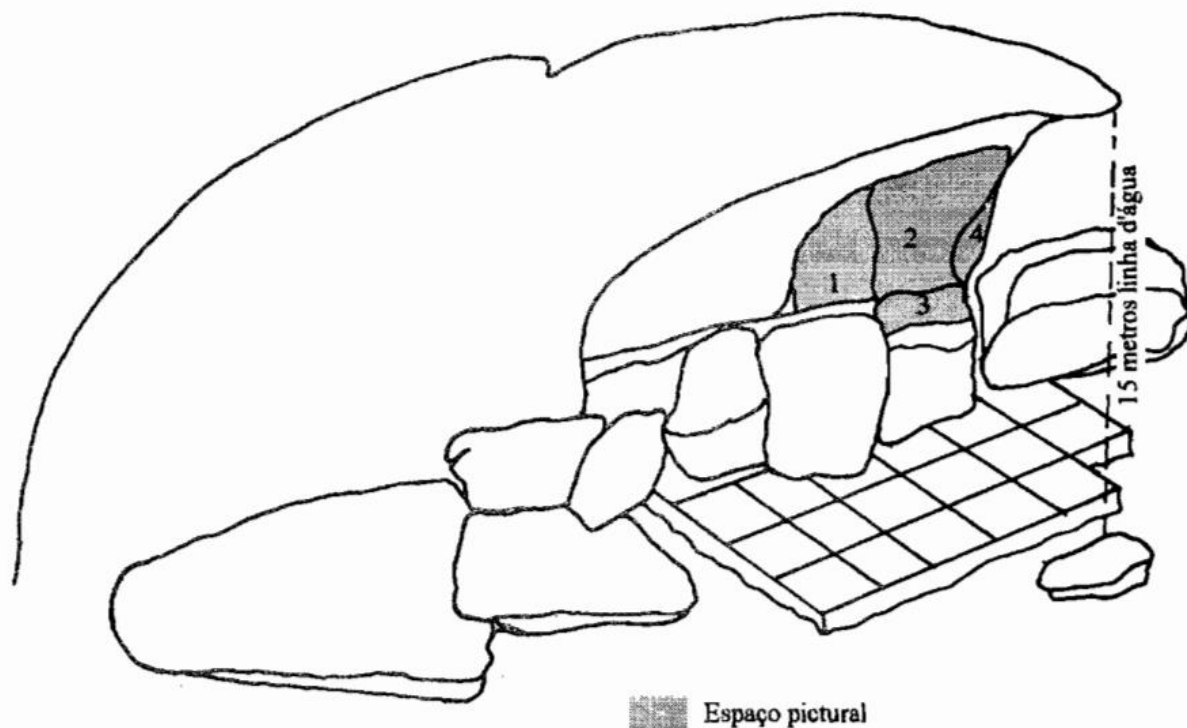


Fonte: adaptada de MUTZENBERG (2007, p. 119).

Com uma altura de cerca de 15 metros, o suporte rochoso do Sítio Arqueológico Pedra do Alexandre apresenta os primeiros vestígios de ocupação humana observados no local: um conjunto de pinturas rupestres distantes 3 metros da base do sedimento atual, podendo chegar a até 7 metros de altura, e estendendo-se linearmente por 5,5 metros. A superfície fraturada e erodida do suporte rochoso apresenta fissuras e rachaduras, além de saliências e reentrâncias, que ocasionaram uma descontinuidade no espaço ocupado pelos grafismos rupestres, o que permitiu a

divisão desse corpus gráfico em quatro painéis (Figura 7) (MUTZENBERG, 2007; RAMOS, 1995/1996).

Figura 7 – Área de concentração de grafismos do abrigo do Sítio Arqueológico Pedra do Alexandre



Fonte: adaptada de RAMOS (1996, p. 62).

As pinturas que compõem os painéis se encontram em um avançado estágio de degradação devido ao processo de intemperismo que atua sobre a rocha, mas ainda assim é possível perceber que as mesmas apresentam características da Tradição Nordeste, Subtradição Seridó e grafismos que enquadram-se na Tradição Agreste. Dentre as representações comuns para a região do Seridó, as figuras de pequenas embarcações – ou redes – podem ser encontradas no abrigo, com e sem a presença de figuras humanas. Já as figuras de animais são em maior parte de cervídeos, no entanto, representações de outros mamíferos, bem como de peixes e aves, também podem ser encontradas (SANTOS, 1997; MARTIN, 2003; MACEDO, 2009).

2.2 Escavações realizadas e a caracterização dos sepultamentos evidenciados no Sítio Arqueológico Pedra do Alexandre

A partir do mês de novembro de 1990 foram realizadas várias campanhas de escavações no referido sítio (Quadro 3). Tais escavações foram realizadas no âmbito do Projeto Arqueológico do Seridó, também coordenado pela professora Gabriela Martin e ligado ao NEA (MUTZENBERG, 2007; MARTIN, 2008; MACEDO, 2009).

Quadro 3 – Lista das campanhas realizadas no Sítio Arqueológico Pedra do Alexandre e seus respectivos períodos

Campanha	Início	Término
I Campanha	01/11/90	10/11/90
II Campanha	24/11/90	30/11/90
III Campanha	17/01/91	25/01/91
IV Campanha	15/02/91	27/02/91
V Campanha	13/08/91	22/08/91
VI Campanha	09/01/92	16/01/92
VII Campanha	06/08/92	15/08/92
VIII Campanha	28/06/93	07/07/93
IX Campanha	28/06/94	08/07/94
X Campanha	02/01/95	10/01/95
XI Campanha	17/03/95	31/03/95
XII Campanha	23/10/95	30/10/95
XIII Campanha	15/08/96	30/08/96
XIV Campanha	15/08/97	29/08/97
XV Campanha	15/02/00	11/12/00
XVI Campanha	29/10/10	29/10/10
XVII Campanha	30/10/11	12/11/11

Fonte: adaptado de MUTZENBERG (2007, p. 95); com dados de FARIAS (2013) e do Laboratório de Arqueologia Biológica e Forense (LABIFOR) da UFPE.

A área escavável, de aproximadamente 200 m², foi preservada devido ao desprendimento de grandes blocos da própria formação rochosa presente no sítio que funcionaram como barreiras que retiveram o sedimento evitando em parte que o mesmo fosse transportado pela ação da erosão pluvial. Tal retenção, no entanto, não se dá de forma homogênea e, portanto, boa parte do material arqueológico pode ter sido arrastado (MUTZENBERG, 2007). Várias quadrículas foram então demarcadas pela equipe do NEA para escavações. Durante as escavações foram detectadas a presença de pelo menos 36 indivíduos humanos enterrados sob o abrigo, todos foram exumados e estão agora acondicionados no Laboratório de Arqueologia Biológica e Forense (LABIFOR) da UFPE. Os ossos estavam divididos em 31 enterramentos (BORGES, 2008; MARTIN, 1995/1996).

As exumações começaram a ocorrer a partir de 30 centímetros de profundidade do nível do solo encontrado, onde três camadas arqueológicas – sendo cada uma delas dividida em três níveis arqueológicos – compreendidas em uma profundidade total de 60 centímetros puderam ser observadas. As escavações chegaram a uma profundidade máxima de 180 cm (QUEIROZ, 2002; RAMOS, 1995/1996).

Uma descrição inicial quanto à faixa etária e ao sexo biológico de alguns dos indivíduos exumados pode ser consultada no Quadro 4.

Quadro 4 – Caracterização inicial de alguns dos enterramentos evidenciados no Sítio Arqueológico Pedra do Alexandre

Enterramento	Indivíduo(s)
Nº. 1	➤ 1 adulto, masculino, ± 22 anos (1-A); ➤ 1 criança, masculino, ± 11 anos (1-B); ➤ 1 criança, ± 1 ano (1-C); ➤ 1 feto, ± 9 meses (1-D).
Nº. 2	➤ 1 adulto, masculino, ± 18 anos.
Nº. 3	➤ 1 criança, ± 5 anos.
Nº. 4	➤ 1 adulto, feminino, ± 30-35 anos.
Nº. 5	➤ 1 criança, ± 18 meses.
Nº. 6	➤ 1 criança.
Nº. 7	➤ 1 criança, ± 4 anos (7-A); ➤ 1 criança, ± 6 anos (7-B).
Nº. 8	➤ 1 criança, ± 12 meses.
Nº. 9	➤ 1 adulto, masculino, ± 22 anos.
Nº. 10	➤ 1 adulto, feminino, ± 55 anos.
Nº. 11	➤ Sem identificação.
Nº. 12	➤ Sem identificação.
Nº. 13	➤ 1 adulto, masculino, ± 20 anos.
Nº. 14	➤ Sem identificação.
Nº. 15	➤ 1 adulto, masculino, ± 22 anos (15-A); ➤ 1 adulto, masculino, ± 18 anos (15-B).
Nº. 16	➤ 1 criança, ± 1 ano.
Nº. 17	➤ 1 criança (17-A). ➤ 1 criança (17-B).
Nº. 18	➤ 1 criança.
Nº. 19	➤ 1 criança.
Nº. 20	➤ 1 jovem adulto.
Nº. 21	➤ Sem identificação.
Nº. 22	➤ Sem identificação.
Nº. 23	➤ 1 Adulto/Jovem/Criança.
Nº. 24	➤ 1 Adulto/Jovem/Criança.
Nº. 25	➤ Aparentemente 1 indivíduo.
Nº. 26	➤ 1 Adulto.
Nº. 27	➤ 1 Adulto.
Nº. 28	➤ 2 subadultos; ➤ 3 adultos.
Nº. 29	➤ 1 adulto.
Nº. 30	➤ 1 adulto.
Nº. 31	➤ 1 adulto.

Fonte: elaborado pelo autor (2016) com dados de BORGES (2008), MELLO E ALVIM, UCHÔA e SILVA (1995/1996) e do LABIFOR.

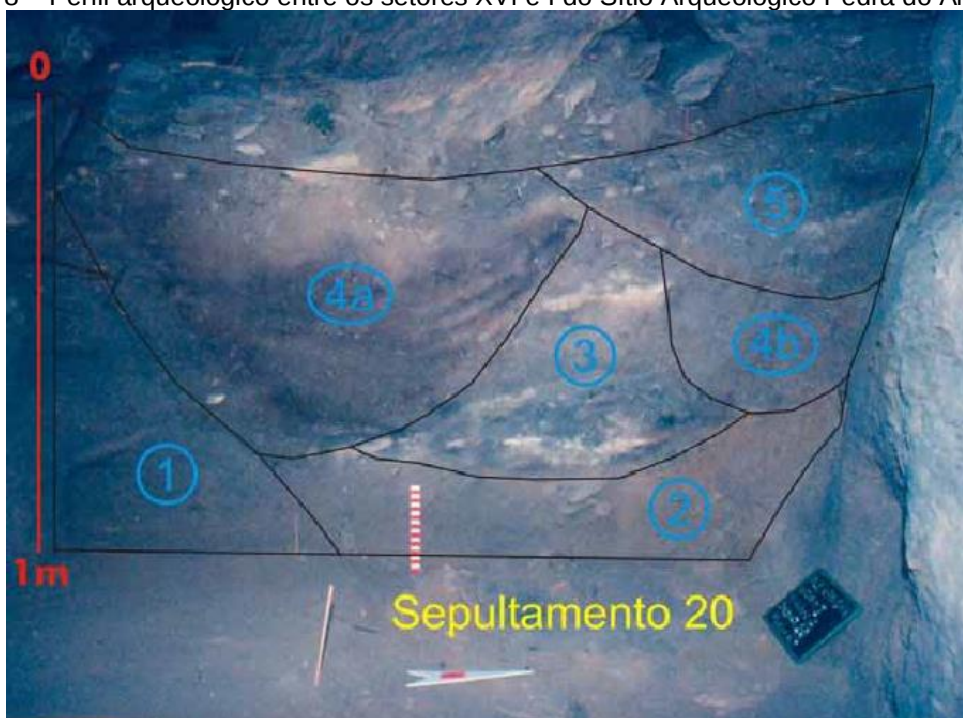
Ao final das evidenciações de alguns destes indivíduos fora constatada a presença de material lítico, mobiliário fúnebre – colar de ossos de cervídeo, pingentes, contas e dois apitos de osso – e vestígios de fogueiras (BORGES, 2008; MACEDO, 2009). Os vestígios de fogueiras são as evidências mais pertinentes a este trabalho,

uma vez que foram destes carvões vegetais localizados próximos aos indivíduos que foram coletadas as amostras datadas por Radiocarbono na década de 1990.

O alerta feito por Mutzenberg (2007) quanto à associação de tais datações, frente aos constatados revolvimentos ocorridos no sedimento, se materializa quando o autor demonstra como os processos pós-deposicionais desencadeados também pela dinâmica ocupacional do sítio tiveram influência no depósito arqueológico. Analisando o perfil arqueológico entre os setores XVI e I (Figura 8), o autor afirma:

A deposição natural é, naquele ponto, reduzida ao *Momento 1*, ligada ao fluxo de lama ocorrido no último máximo glacial (PA2 e PA3), sendo um nível sem a presença de vestígios arqueológicos. Posteriormente, esta camada foi escavada para o sepultamento de um indivíduo (Enterramento 20). Esta ação resultou no *Momento 2*, mascarada pelo ritual de sepultamento dos mortos. O *Momento 3* é provavelmente contemporâneo ao *Momento 2*, com a disposição de uma fogueira acima do indivíduo sepultado, sendo depois soterrada. Posteriormente este mesmo ponto do Sítio Arqueológico Pedra do Alexandre ainda foi escavado pelo menos 3 vezes, com as covas bem marcadas a estratigrafia (*Momentos 4a, 4b e 5*) (MUTZENBERG, 2007, p. 114).

Figura 8 – Perfil arqueológico entre os setores XVI e I do Sítio Arqueológico Pedra do Alexandre



Fonte: adaptada de MUTZENBERG (2007, p. 115).

Nesse mesmo sentido, o autor segue afirmando que durante os processos realizados para cavar as várias covas presentes no sítio outros sepultamentos já existentes foram perturbados, como foi observado nos sepultamentos 4, 10 e 14, dentre os quais o primeiro possui datação associada (MUTZENBERG, 2007).

Invariavelmente, tais datações mantiveram-se até aqui como as únicas estabelecidas para o Sítio Arqueológico da Pedra do Alexandre e às mesmas é também atribuído o caráter de maior fonte de dados cronológicos para a ocupação pré-histórica da própria área arqueológica na qual o referido sítio está inserido.

3 QUADRO TEÓRICO-CONCEITUAL

Como já exposto no capítulo introdutório desta dissertação, há no registro arqueológico uma “ótica microscópica” invisível ao mero olhar, mas que pode oferecer ao arqueólogo uma tão variada e significativa gama de informações quanto o registro visível o faz, obviamente, desde que ele tenha à sua disposição os devidos instrumentos necessários para realizar tal análise.

O arqueólogo Stephen Weiner (2010, p. 1), que em seus trabalhos se utiliza largamente dos termos “microscópico” e “macroscópico” para denominar as óticas de análise do registro arqueológico, define o registro microscópico como a parte do registro arqueológico que requer instrumentos como microscópios ou espectrômetros para serem observados e caracterizados, ao passo que o registro macroscópico seria a parte do registro arqueológico que poderia ser analisado ao mero olhar, ainda em campo, se necessário.

Dessa forma, o registro macroscópico seria composto então pelos estratos, pelas estruturas arqueológicas, pelas sepulturas – ou túmulos –, pelos pisos, assim como por artefatos de cerâmica ou líticos, ossos e/ou ferramentas metálicas, por exemplo. Já o registro microscópico é composto, por exemplo, pelos materiais que compõem os “artefatos macroscópicos”, pela composição da matriz sedimentar na qual tais artefatos estão/estavam enterrados, pelos vestígios moleculares encontrados em fragmentos cerâmicos, dentre outros, ou seja, aquilo que é possível se observar em campo é apenas uma fração do registro arqueológico (WEINER, 2010; SHILLITO, 2013).

Nesse sentido, conclui-se que para se obter a maior quantidade possível de informações do registro arqueológico, o arqueólogo deve buscar realizar, em sua pesquisa, uma investigação que integre métodos para ambas análises: macroscópica e microscópica.

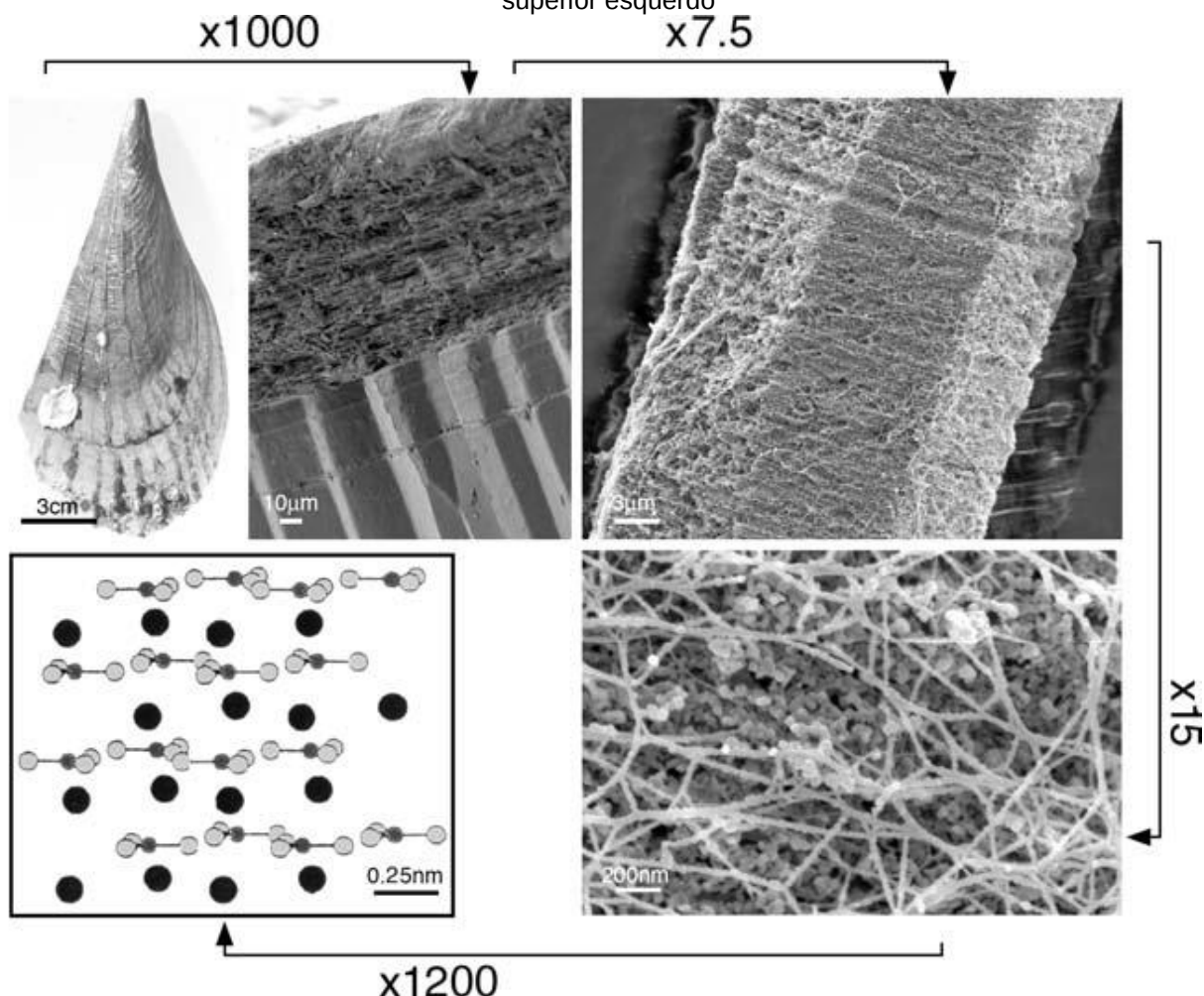
Uma vez que os métodos e as práticas para uma análise macroscópica são frequentemente reunidos, apresentados e trabalhados em diversos manuais e livros de arqueologia como o de Colin Renfrew e Paul Bahn (1998), nas páginas que se seguem será feito algo parecido, porém de forma breve e somente para com os métodos de obtenção de informações do registro microscópico, assim como as suas respectivas categorias de informação que podem vir a ser extraídas mediante o emprego do referido tipo de análise.

3.1 O registro arqueológico em sua ótica microscópica

Para exemplificar uma análise microscópica que pode ser realizada no ofício arqueológico, Weiner (2010) utiliza o exemplo de uma ampliação realizada sobre a valva de um molusco. A partir dessa ampliação é possível se extrair as seguintes informações do objeto:

- a) se os componentes originais da valva ainda estão preservados – as ampliações iniciais; e
- b) em ampliações maiores, é possível se observar a presença de algumas macromoléculas orgânicas obstruindo a fase mineral. Moléculas essas que se estiverem relativamente bem conservadas, podem, assim, ser utilizadas, em conjunto com uma fase mineral também preservada, para estudar o paleoambiente no qual o molusco viveu, a, então, temperatura da água e o período aproximado da morte do molusco. Grande parte desse trabalho é feita usando isótopos estáveis, ou seja, realizando uma análise em resolução atômica. E para se chegar a uma resolução atômica seria preciso ampliar a valva do molusco 135 milhões de vezes (Figura 9).

Figura 9 – Ampliação da microestrutura de uma valva de molusco, começando pela imagem no canto superior esquerdo



Fonte: adaptada de WEINER (2010, p. 7).

Reconhecendo então que análises microscópicas dos vestígios arqueológicos podem fornecer maiores subsídios na tarefa de se obter a melhor interpretação possível acerca do registro de mesma ordem, faz-se necessária neste momento uma breve revisão de fácil referência dos tipos de informação que podem ser extraídas em uma ótica microscópica; os tipos de vestígios e/ou materiais nos quais tais informações estão geralmente contidas; os diferentes métodos possíveis de serem aplicados a fim de se extrair tais informações e, por fim, os respectivos tipos de análise para os quais esses métodos são aplicados (Quadro 5).

Quadro 5 - Visão geral das principais categorias de informações contidas no registro arqueológico microscópico

Tipo de análise	Método	Tipo de vestígio e/ou material	Informação contida
Arqueobotânica	Microscopia ótica e eletrônica	Fitólitos	Tipos e partes de plantas que foram trazidos para o local para fins de consumo, de construção, medicinais etc.
Da extensão da diagênese	Difração de Raio-X	Ossos, dentes e líticos	Persistência e composição do componente mineral
	Espectroscopias Raman e no infravermelho por Transformada de Fourier	Ossos e dentes	Persistência e composição de materiais orgânicos e inorgânicos
	Microscopias	Ossos, dentes e líticos	Alterações na morfologia
Da organização espacial do sítio	Concentração de fosfatos e lipídios	Sedimentos	Áreas onde matéria orgânica se acumulou, era armazenada, ou era usada
	Concentração e tipos de fitólitos	Fitólitos e sedimentos	Áreas de atividade, uso de plantas e/ou de animais domésticos
	Esferulitos	Sedimentos	Acumulações de adubo vegetal, processamento de peixes
	Micro artefatos	Sílex, ossos e outros micro fragmentos de artefatos	Áreas de atividade
Da proveniência e estratégias de aquisição	Petrografia, análises de elementos traços e isótopos cosmogênicos	Cerâmicos, sílex, obsidiana, mármore e calcário	Rotas de comércio, interações humanas e capacidades tecnológicas
Da reconstrução da história de vida	Linhas incrementais de crescimento	Dentes, cemento e otólitos	Estágios de desenvolvimento, idade da morte e eventos de estresse
Datação	Absorção de flúor	Ossos	Datação relativa, na maioria dos casos
	Arqueomagnetismo	Sedimentos de paredes de fornos e fluxos de lava	Datação absoluta até milhares ou milhões de anos
	Datação por séries de urânio	Espeleotemas e travertino	Datação absoluta a partir de algumas centenas de anos até 500 Ka AP ($\pm 10\%$)
	Dendrocronologia	Madeira carbonizada ou não com anéis de crescimento	Geralmente menos de 50 anos AP com margem de erro de ± 10 anos
	Hidratação de obsidiana	Obsidiana	Datação absoluta até 100 Ka AP ($\pm 10\%$ – 15%)
	Luminescência opticamente estimulada	Sedimentos e pedras de construções	Datação absoluta a partir de algumas centenas de anos até 200 Ka AP ($\pm 10\%$ – 15%)
	Radiocarbono	Colágeno ósseo, madeira, materiais carbonizados	Datação absoluta até 75 Ka AP ($\pm 0,3\%$, na melhor das situações empregando AMS)
	Racemização de aminoácidos	Cascas de ovos e conchas de caracóis terrestres	Datação absoluta até 1 milhão de anos AP ($\pm 10\%$ – 15%)
	Ressonância paramagnética eletrônica	Esmalte dentário, minerais, ossos, valvas, papel	Datação absoluta até 1 milhão de anos AP ($\pm 10\%$ – 20%)
	Termoluminescência	Ferramentas de sílex queimado, cerâmicos	Datação absoluta até 100 Ka ⁷ AP ($\pm 10\%$ – 15%)
Do conteúdo de cerâmico	Análise isotópica das moléculas remanescentes	Cerâmicos	Uso de cerâmicos, reconstrução da dieta, comércio
Paleoambiental	Isótopos estáveis de oxigênio e concentrações e/ou traços de metais de terras raras	Valvas de moluscos, otólitos, diatomáceas e minerais ósseos	Reconstrução do ambiente regional e local e das variações paleoclimáticas e sazonais
Paleogenética	Sequências de DNA e de proteínas	Ossos	Afinidades genéticas de humanos e de outros animais
Paleomigratória	Isótopos de estrôncio e de oxigênio	Minerais presentes em ossos e esmalte dentário	Movimento de seres humanos ao longo de sua vida
Reconstrução da paleodieta	Concentrações de estrôncio	Minerais ósseos	Diferencia os níveis tróficos como a proporção de carne em uma dieta, por exemplo
	Isótopos estáveis de carbono e nitrogênio	Minerais e colágeno ósseos	Proporções relativas de tipos básicos de comida

Tipo de análise	Método	Tipo de vestígio e/ou material	Informação contida
Reconstrução da paleodieta (cont.)	Resíduos de pequenas moléculas estáveis reunidas	Cerâmicos	Uso de cerâmicos, reconstrução da dieta e comércio
Sedimentológica	Micromorfologia e métodos sedimentológicos	Sedimentos	Identificar as tendências e a integralidade do registro arqueológico

Fonte: adaptado de WEINER (2010, pp. 14 e 15); com dados de POLIKRETI e MANIATIS (2002), POLIKRETI (2004), BAFFA e KINOSHITA (2004) e ARTIOLI (2010).

É perceptível então a variada quantidade de categorias de informações que podem ser extraídas do registro microscópico. Da mesma forma são os métodos e os materiais/vestígios – orgânicos e inorgânicos, importante ressaltar – que podem ser analisados dessa forma. Percebe-se que existem até mesmo mais de uma técnica para o mesmo fim.

Técnicas essas que, em sua maioria, surgiram ao longo das duas últimas décadas do século XX, que por sua vez, foram marcadas por uma série de inovações tecnológicas que levaram não só a essa maior expansão na faixa de técnicas disponíveis de datação, mas também das que são aplicadas no sentido de se obter auxílio nas tarefas de reconstrução da paleodieta de indivíduos e/ou da organização espacial do sítio, assim como para avaliação da extensão da diagênese de vestígios arqueológicos – estas últimas possibilitam, inclusive, o efetivo estudo de outras áreas citadas na tabela, como a paleogenética, por exemplo –, como pôde ser observado na tabela. E essas melhorias, que foram muito significativas, não se limitaram a apenas aspectos quantitativos, uma vez que foi possível perceber também uma melhora qualitativa na precisão analítica destas técnicas. Estas inovações, acompanhadas do maior desenvolvimento das técnicas já existentes, significam que os arqueólogos agora têm à sua disposição um amplo portfólio de técnicas que não poderia ter sido sonhado há apenas um par de décadas atrás, e que são capazes, no caso da datação arqueológica, de oferecer valores em escalas de tempo que partem de apenas algumas unidades e vão até a alguns milhões de anos (WALKER, 2005; SHILLITO, 2013).

Basta então que o arqueólogo saiba identificar e escolher o método mais adequado para resolver o problema no qual ele se debruça, desde que o método esteja disponível, é claro. Para que a escolha se mostre eficiente, não é necessariamente requerido que o arqueólogo conheça e/ou saiba aplicar todas as técnicas possíveis para determinada amostra, no entanto, tal variedade certamente incentiva uma formação multidisciplinar ao se visar o ofício arqueológico. Além disso,

a aplicação de uma destas técnicas citadas neste capítulo é apenas metade da tarefa. É necessário também um conhecimento que possibilite a realização das devidas análises e interpretações dos dados que “retornam” de tais aplicações, uma vez que eles não se apresentam como interpretações narrativas e/ou descritivas prontas, obviamente.

A ideia contida neste capítulo até aqui é então bem simples e pode ser sintetizada na seguinte afirmação: o ofício arqueológico envolve, primariamente, a busca em se resolver problemas. Prover interpretações com o menor grau de incerteza requer a exploração de todas as fontes de informação possíveis, tanto do registro macroscópico, quanto do microscópico. Para que isso ocorra, os arqueólogos precisam estar familiarizados tanto com a ciência arqueológica, quanto com as naturais, e, em seguida, usar desse conhecimento de forma integrada com a finalidade de resolver tais problemas (MALAINEY, 2011; WEINER, 2010; POLLARD et al., 2006).

O registro arqueológico tem de ser investigado na escala em que os processos ocorrem e ficam registrados. Frequentemente esta escala é a microscópica (SHILLITO, 2013). Portanto, estudar os processos que envolvem a ocorrência da diagênese e/ou os fenômenos que regem a aplicação da espectroscopia de RPE, por exemplo, significa adentrar em um mundo microscópico.

3.2 Fundamentos gerais da diagênese em vestígios arqueológicos

Quando materiais são enterrados, eles passam a sofrer alterações físicas e químicas provocadas pela sua interação com, por exemplo, águas subterrâneas, sais minerais e/ou, até mesmo, atividade bioquímica presentes naquele solo¹³ (GOFFER, 2007).

Como resultado destes processos de alterações, que são conhecidos coletivamente como diagênese, alguns materiais podem ser parcialmente ou completamente dissolvidos por águas subterrâneas – lençóis freáticos – ou se tornarem receptores de novos minerais que precipitam dentro de seus poros e/ou

¹³ Na verdade, qualquer sólido exposto ao meio ambiente é afetado por processos que induzem a alterações, inicialmente e principalmente, nas suas camadas mais externas – superfície –, ou seja, estão sujeitos aos processos de intemperismos. Quando enterrados, esses materiais continuam a sofrer alterações, mas dessa vez por processos biológicos, físicos e químicos que ocorrem no solo (PATE; HUTON, 1988; HEDGES, 2002; GOFFER, 2007).

fendas, por exemplo. Em último caso, os processos diagenéticos, quaisquer que sejam as alterações que estão a ocorrer no material arqueológico enterrado, resultam na total conversão desses materiais em outros que, por sua vez, são gradualmente integrados aos sedimentos estratificados. Algo que, obviamente, só ocorre depois de longos períodos de tempo. O que demonstra que em alguns casos a ausência de vestígios arqueológicos – como artefatos, por exemplo – não necessariamente significa uma ausência de ocupação humana. (COLLINS et al., 2002; HEDGES, 2002; SHAHACK-GROSS et al., 2003; SHAHACK-GROSS et al., 2004).

No entanto, em condições incomuns de sepultamento, os processos diagenéticos podem resultar na preservação da forma exata do animal ou vegetal. Em alguns casos, até a aparência dos mesmos ainda é mantida. E é como resultado desses processos diagenéticos, em que a matéria biológica morta é substituída por minerais, que os fósseis são formados (SILLEN, MORRIS, 1996; COLLINS et al., 2002; HEDGES, 2002; AMBROSE; KRIGBAUM, 2003; GOFFER, 2007).

A maneira na qual materiais específicos são alterados e a extensão das alterações é determinada pela natureza dos mesmos, ou seja, pela sua composição e suas características físicas, pela natureza e quantidade de águas subterrâneas que fluem em volta e através dos mesmos, bem como pelas condições ambientais prevalentes – temperatura e pressão – no determinado local de enterramento¹⁴ (COLLINS et al., 2002; HEDGES, 2002). Os diferentes processos diagenéticos que podem afetar um sólido específico, são definidos e podem ser observados no Quadro 6 (GOFFER, 2007).

¹⁴ Uma vez que ossos enterrados podem se tornar, por exemplo, ricos em flúor (F), U e estrôncio (Sr), mediante trocas com o ambiente, e pobres em nitrogênio (N), as quantidades relativas destes elementos podem, conseqüentemente, ser utilizadas para construir uma “estratigrafia química” para vestígios de artefatos e/ou fragmentos evidenciados e que tenham sido expostos ao mesmo ambiente do enterramento. A análise comumente chamada de teste de flúor-urânio-nitrogênio (teste FUN) e pode ser realizada em ossos, chifres, marfim e dentes (ARTIOLI, 2010).

Quadro 6 – Lista dos diferentes processos diagenéticos que podem afetar um determinado sólido

Processos diagenéticos	Mudanças físicas e/ou químicas
Autigênese	Cristalização que ocorre entre partículas de um determinado material, ou em espaços vazios entre sedimentos, ou em novos minerais introduzidos por água subterrânea.
Bioturbação	Revolvimento de camadas de sedimentos pela atividade de organismos vivos.
Cimentação	Ligação de partículas de um determinado material ocorrida pela chegada de novos sólidos, esta última possibilitada a partir da precipitação de água subterrânea.
Compactação	Redução do volume de poros e espaços vazios nos materiais em decorrência do rearranjo de partículas.
Dissolução	Dissolução de um determinado material por água subterrânea.
Recristalização	Reorientação de cristais, que compõem um determinado material, como resultado da dissolução e subsequente reprecipitação dos mesmos, ambas ocasionadas pela ação de água subterrânea.
Substituição	Substituição de minerais previamente existentes por novos minerais formados <i>in situ</i> .

Fonte: adaptado de GOFFER (2007, p. 213).

É possível se perceber então que tais tão fundamentais mudanças físicas e/ou químicas geralmente resultam em uma alteração gradual da composição, porosidade, permeabilidade, densidade, bem como de outras propriedades físicas dos sólidos enterrados, uma vez que os processos diagenéticos, apesar de geralmente iniciarem-se na superfície, podem continuar por longos períodos de tempo e afetar também seu interior, penetrando, justamente, por esses poros, espaços vazios e/ou por essas fendas presentes nos materiais enterrados. E isso ocorre sempre que um (ou mais) dos componentes do material se tornar instável às condições ambientais do local onde está enterrado (COLLINS et al., 2002; GOFFER, 2007).

O estudo das alterações diagenéticos que ocorrem em vestígios humanos, como ossos ou dentes, por exemplo, é geralmente considerado o terceiro passo de uma análise muito maior de processos que afetam os seres vivos desde os eventos que ocasionaram a sua morte. Esta análise é denominada de tafonômica, termo cunhado pelo paleontólogo russo Iván Antónovitch Efrémov em 1940 (HAGLUND; SORG, 1997; 2002).

A Tafonomia (do grego, *Taphós*: tumba ou sepultura; *Nómos*: lei) é uma subdisciplina da paleontologia que basicamente estuda a transição de restos de

organismos (anteriormente vivos) da biosfera à litosfera, considerando as modificações ocorridas do momento da morte dos mesmos até a sua (por ventura) completa fossilização. Desse modo, a Tafonomia é um campo de investigação científica o qual é primariamente dedicado aos fósseis, no entanto, hoje em dia é também relacionado ao estudo de vestígios bioarqueológicos (BISSARO JÚNIOR, 2008; STOODER, 2008).

Segundo Grupe e Harbeck (2015) o primeiro passo da análise tafonômica deve ser compreender a necrologia, isto é, os eventos que ocasionaram a morte de um determinado organismo ou pelo menos a perda de uma parte dele. O Segundo passo seria o estudo da bioestratinomia, ou seja, das condições e processos enfrentadas pelos restos deste organismo antes dos mesmos serem enterrados. Incluem-se aqui processos como a desarticulação, o desmembramento e a exposição ao calor – três processos acidentalmente ou propositadamente causados pela ação de outros seres vivos –, os intemperismos, o transporte de um corpo ou de suas partes pela ação do vento, da água, de outros seres vivos, e/ou até mesmo da gravidade (SILVA, 2014). E finalmente, o terceiro passo da análise tafonômica envolve o estudo do período que se inicia quando os restos do organismo são enterrados e a diagênese passa a operar.

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

Para se compreender, então, como se dão os processos diagenéticos na matéria orgânica de um vestígio ósseo ou dentário, é necessário antes entender a composição destes últimos.

3.2.1 A diagênese óssea

O osso é um tecido composto que consiste em fosfatos de cálcio (material inorgânico) precipitados em uma matriz de colágeno (material orgânico). As concentrações desses materiais na composição óssea variam consideravelmente

com a idade e o tipo de osso, no entanto, o componente inorgânico corresponde a, aproximadamente 69% do material ósseo, enquanto o componente orgânico corresponderia a 22% do total, geralmente (os restantes 9% seriam preenchidos por água). O mineral chamado Hidroxiapatita (HAp), cuja fórmula química é $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$, altamente insolúvel, é o fosfato de cálcio predominante no componente inorgânico ósseo (PATE; HUTTON, 1988; MAYS, 1998; GOFFER, 2007). Já o componente orgânico é composto por proteínas, sendo a mais abundante o colágeno Tipo I, seguido da osteocalcina¹⁵ (Oc), também conhecida como proteína Gla do osso, (COLLINS et al., 2002; SMITH et al., 2005; GOFFER, 2007; WEINER, 2010). A alta concentração de colágeno no osso – 22%, em peso, e 36% em volume – e sua facilidade de isolamento em uma amostra torna este material ideal para datações por Radiocarbono, análises de isótopos estáveis e extração de DNA antigo (aDNA) (COLLINS et al., 2002; WALKER, 2005).

Embora o colágeno esteja em contato constante com o meio ambiente, uma preparação cuidadosa de uma amostra deve ser capaz de isolar um material não contaminado (COLLINS et al., 2002). Segundo afirmam Collins e seus colaboradores (2002, p. 384), “a sobrevivência do colágeno no vestígio ósseo enterrado é surpreendente”, dada a natureza porosa deste último e a presença de micro-organismos no solo (GOFFER, 2007). A explicação para tal fato seria a de que o colágeno no osso é protegido fisicamente pelo componente mineral de mesma natureza, que impede o contato de enzimas microbianas extracelulares¹⁶ (MAYS, 1998; COLLINS et al., 2002).

Outras proteínas, para além do colágeno Tipo I, presentes em vestígios ósseos têm sido estudadas em arqueologia, incluindo a Oc, a hemoglobina, a albumina e a fosfatase alcalina – todas proteínas associadas com os fluidos e componentes celulares do tecido ósseo –, no entanto, assim como ocorre com o DNA, a presença e persistência das mesmas no osso enterrado são mais difíceis de se prever do que

¹⁵ A Oc é a segunda proteína mais abundante do osso, compreendendo entre 1 e 2% do total de proteínas presentes neste tipo de material. A mesma tem sido proposta como uma alternativa ao colágeno para datação por Radiocarbono, embora tal emprego seja questionável (COLLINS et al., 2002; SMITH et al., 2005; WEINER, 2010; MALAINEY, 2011).

¹⁶ Apesar do fato de que a relação entre o colágeno e o componente mineral ósseos ainda seja debatida, tal associação parece ser suficientemente íntima para impedir a penetração dessas enzimas microbianas extracelulares (COLLINS et al., 2002).

a do colágeno¹⁷ (COLLINS et al., 2002; SMITH, 2002; POLLARD et al., 2006; WEINER, 2010; MALAINEY, 2011).

Levando-se em consideração, então, que ossos são materiais compostos por um componente inorgânico, – cristais de HAp carbonatada, isto é, $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH} + \text{CO}_3^{2-}$ – e um orgânico composto majoritariamente por fibras de colágeno entrelaçadas a diagênese neste tipo de material ocorre, geralmente, através de três processos (COLLINS et al., 2002; HEDGES, 2002; CECCANTI et al., 2007; GOFFER, 2007):

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

No primeiro processo, a perda lenta de colágeno se dá pela ocorrência da hidrólise¹⁸ química, que provoca um maior evidenciamento da porosidade do vestígio ósseo. Simultaneamente à ocorrência da hidrólise, acontece também o reenchimento desses poros por materiais do seu entorno, que é presumidamente um dos principais mecanismos que conduzem à fossilização de ossos. A taxa em que o colágeno é perdido dependerá do tempo o qual o vestígio ósseo permaneceu enterrado, das temperaturas às quais tal vestígio foi exposto e do pH do ambiente no qual o mesmo está inserido. É importante ressaltar que ambos os extremos de pH podem causar a aceleração da hidrólise, uma vez que o colágeno também é sensível a ambientes alcalinos. Segundo afirmam Collins e seus colaboradores (2002, p. 385) uma prática funerária em particular, que prevê a adição de cal (CaO , óxido de cálcio) ou cal apagada – também chamada de cal hidratada ou cal extinta ($\text{Ca}(\text{OH})_2$, hidróxido de cálcio) – em cadáveres teria como efeito, não necessariamente consciente de quem o fazia, a elevação do pH e consequentemente a aceleração da perda de colágeno (GOFFER, 2007; WEINER, 2010).

A deterioração ou a persistência do colágeno está diretamente relacionada à sua fase de transição de colágeno insolúvel para uma forma mais biodegradável –

¹⁷ A Oc, por exemplo, é, aproximadamente, 100 vezes menos abundante em ossos do que o colágeno (SMITH et al., 2005).

¹⁸ A decomposição de uma substância devido ao seu contato com água (GOFFER, 2007; MALAINEY, 2011).

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

Já de acordo com o segundo processo é possível se perceber então que os processos diagenéticos em vestígios ósseos podem alterar também o componente inorgânico. Nos casos da deterioração do componente inorgânico geralmente os processos diagenéticos de dissolução e recristalização imperam, uma vez que os minerais ósseos são particularmente sensíveis à água da chuva. Além disso, para os casos de ossos que foram encontrados acima ou no entorno de lençóis freáticos, a hidrologia da região será um fator fundamental para a persistência do componente inorgânico (COLLINS et al., 2002; BROWN; BROWN, 2011). No entanto, em solos quimicamente considerados ácidos – isto é, solo com um pH inferior a 7 –, alguns dos minerais do osso podem ser totalmente dissolvidos. Por outro lado, solos quimicamente considerados alcalinos ou básicos, isto é, solo com um pH superior a 7, como os solos calcários, fornecem condições vantajosas para a preservação do componente inorgânico dos vestígios ósseos. No entanto, assim como é constatado nos solos ácidos, ainda há a ocorrência da deposição de elementos externos dentro da estrutura original do osso. Elementos estes que são introduzidos, como já citado, pela “ação” de águas subterrâneas. Além disso, tanto em solos ácidos quanto em solo calcário, raízes de plantas enterradas neste solo podem tornar os seus respectivos entornos mais ácidos e conseqüentemente possibilitar a dissolução localizada do componente inorgânico do osso (SHAHACK-GROSS et al., 2004; GOFFER, 2007).

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

Vários tipos de bactérias existentes no solo também são capazes de torná-lo ácido. Isso acontece quando as mesmas oxidam o enxofre presente nos sedimentos,

produzindo assim ácido sulfúrico, o que consistiria na ocorrência do terceiro processo pelo qual se apresenta a diagênese em vestígios ósseos. Tal produção de ácido causa, portanto, uma diminuição do pH do solo, que pode chegar a valores em torno de 4 ou ainda menor, capaz de tornar um solo considerado neutro, isto é, com pH em torno de 7 em ácido. Como poderá ser visto a seguir, estes dois fatores – micro-organismos e acidez do solo –, em conjunto, são poderosos agentes da diagênese óssea (AMBROSE; KRIGBAUM, 2003; SHAHACK-GROSS et al., 2004).

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

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

É importante ressaltar, no entanto, que tais informações são aqui apresentadas com um certo caráter generalista, uma vez que os fatores que possibilitam a ação dos processos diagenéticos são muito variáveis e extremamente complexos, sendo assim

impossível de se prever seus resultados (GOFFER, 2007). Sob certas condições ambientais a diagênese de ossos enterrados por longos períodos de tempo pode resultar, surpreendentemente, na preservação destes vestígios, enquanto sob condições ambientais ligeiramente diferentes estes mesmos vestígios podem ser totalmente alterados quimicamente ou completamente dissolvidos, como já citado anteriormente (COLLINS et al., 2002; HEDGES, 2002).

Outro fator importante que deve ser lembrado é que o período entre a morte e o enterro de um indivíduo ou animal – estudado no segundo passo da análise tafonômica sob o conceito de bioestratinomia – pode vir a ser a fase mais crítica na “história diagenética” dos ossos que compõem o mesmo. Ossos humanos, por exemplo, podem ter sido sujeitos a procedimentos pertencentes a diferentes práticas funerárias que ocasionalmente podem ter vindo a preceder o enterramento. Práticas essas que poderiam ter incluído a drenagem do sangue, a remoção da carne dos ossos e/ou o cozimento dos mesmos, consequentemente modificando e acelerando a deterioração destes ossos. Segundo afirmam Collins e seus colaboradores (2002, p. 386), as transformações observadas nos ossos após tal procedimento “aparecem indistinguíveis” daquelas observadas após a ocorrência de certos processos diagenéticos. Além disso, em ossos não necessariamente enterrados, mas que sofreram queima, processos diagenéticos também ocorrem. A velocidade dos mesmos evidentemente dependerá da temperatura de queima. A diagênese óssea em altas temperaturas – acima de 650 °C – é praticamente instantânea¹⁹, ocorrendo a recristalização do componente inorgânico (STINER et al., 1995).

Dessa forma, os arqueólogos devem estar cientes de que alguns fatores como a espécie a qual pertencia o vestígio ósseo, a idade à época da morte, as práticas culturais que podem ter envolvido determinado enterramento, estudadas dentro da bioestratinomia, e o modo pelo qual se deu a morte do organismo, estudado dentro da necrologia, desempenham um papel importante na reconstituição do padrão de diagênese que afetou tal vestígio (COLLINS et al., 2002; HEDGES, 2002).

3.2.2 A diagênese dos tecidos dentários

¹⁹ Até 650 °C não são percebidas diferenças nos graus de alterações diagenéticas provocadas pelo aumento da temperatura.

Os dentes por sua vez são formados por três tecidos inorgânicos, o esmalte, a dentina e o cemento, e pela câmara pulpar e suas extensões – preenchidas por matéria orgânica (Figura 10).

Figura 10 – Anatomia do dente



Fonte: adaptada do site da *White Clinic*: <<http://linhawhite.blogs.sapo.pt/sensibilidade-dentaria-133966>>. Acesso em: 14 Nov. 2015.

Já as porcentagens aproximadas dos componentes dos tecidos inorgânicos dos dentes podem ser observadas na Tabela 2.

Tabela 2 – Porcentagens aproximadas dos componentes dos tecidos inorgânicos dos dentes

Tecido	Componente inorgânico (HAp)	Componente orgânico	Água
Esmalte	96%	3%	1%
Dentina	70%	20%	10%
Cemento	50%	30%	20%

Fonte: elaborada pelo autor (2016) com dados de HOPPE, KOCH e FURUTANI (2003).

Estruturalmente, o esmalte é extremamente compacto, com pouco espaço poroso e grandes cristais de fosfato (maior que 1000 nanomilímetros de comprimento). Enquanto a dentina é porosa, apresentando túbulos de 1 milímetro de diâmetro e cristalitos muito pequenos (menor que 100 nanomilímetros de

comprimento) (KOCH; TUROSS; FOGEL, 1997; KOHN; SCHOENINGER; BARKER, 1999).

Devido o esmalte dentário ter 96% de sua composição formada pela HAp em sua forma cristalina (cuja fórmula química é $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, duas moléculas de HAp), ou seja, ser um material quase totalmente inorgânico, o mesmo apresenta uma maior resistência aos processos diagenéticos que alteram o componente orgânico quando comparado com vestígios ósseos (GREENE et al., 2004; SZOSTEK et al., 2011). Ao passo que o maior teor de matéria orgânica e um menor tamanho dos cristais da dentina podem torná-la mais suscetível às alterações diagenéticas, de igual natureza, quando comparada ao esmalte, mas ainda assim um pouco mais resistente do que um vestígio ósseo (KOHN; SCHOENINGER; BARKER, 1999). Já o componente orgânico do cimento mostra-se ainda mais suscetível aos processos diagenéticos que afetam este tipo de material.

O componente inorgânico do esmalte dentário apresenta-se geralmente mais resistente aos processos diagenéticos que afetam tal parte do vestígio – majoritariamente a recristalização – quando comparado com os da dentina, do osso e do cimento. Isso se explica pelo fato de a HAp cristalina presente no esmalte dentário ser ainda mais densa e cristalina em relação aos demais tecidos (KOCH; TUROSS; FOGEL, 1997; PRICE; BURTON, 2011; GRUNENWALD et al., 2014; LEBON; ZAZZO; REICHE, 2014).

Por quase sempre estarem posicionados próximos a vestígios ósseos, dentes geralmente apresentam os mesmos indicadores diagenéticos encontrados nos primeiros. O que espera-se, no entanto, é que os dentes demonstrem ter sofrido menos alterações que os ossos que os acompanham²⁰, uma vez que o tecido dentário mais externalizado é o esmalte, justamente o mais resistente aos processos diagenéticos, ainda que seja praticamente impossível prever os resultados da ocorrência de tais processos.

O estudo da composição de sedimentos e a compreensão da diagênese nos vestígios arqueológicos enterrados têm contribuído grandemente na atualidade para reconstituir, pelo menos parcialmente, os processos que ocasionam as perdas e adições de materiais que ocorrem no registro arqueológico ao longo do tempo. (PATE,

²⁰ O que torna os dentes mais indicados para, por exemplo, datações por Radiocarbono, uma vez que o componente orgânico do mesmo (localizado principalmente na cavidade pulpar) tem maiores chances de ter persistido ao longo do tempo (BUDD et al., 2000).

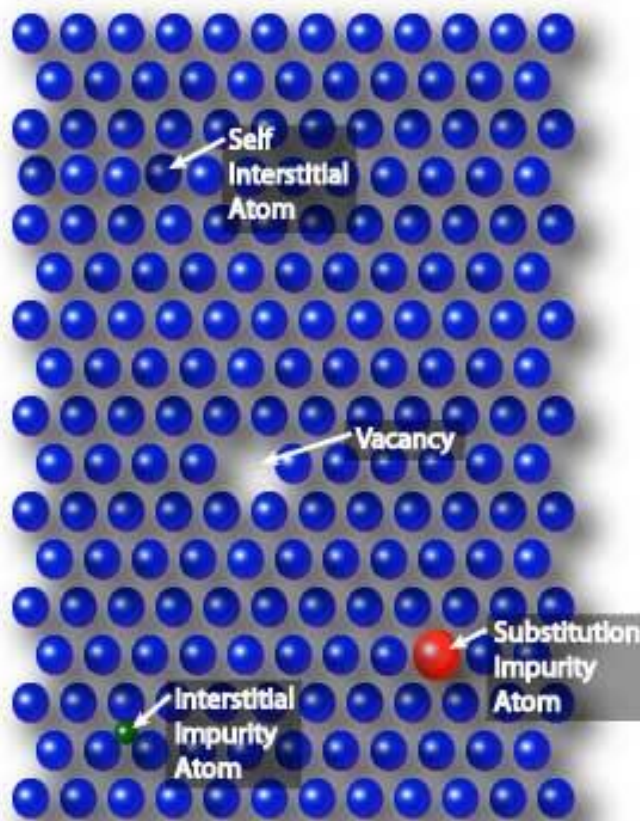
2000; COLLINS et al., 2002; HEDGES, 2002; AMBROSE; KRIGBAUM, 2003; SHAHACK-GROSS et al., 2003; SHAHACK-GROSS et al., 2004; GOFFER, 2007; LOFTUS, SEALY, 2012).

3.3 A fundamentação anterior à aplicação da espectroscopia de RPE e um breve histórico da técnica

Os princípios básicos da datação mediante aplicação da espectroscopia de RPE são muito semelhantes aos das técnicas luminescentes de Termoluminescência (TL) e de Luminescência Opticamente Estimulada (LOE), uma vez que se baseia em medições da quantidade de cargas – elétrons – armadilhadas em estruturas cristalinas presentes nas rochas, nos sedimentos ou em outros materiais.

A existência de tais armadilhas dá-se, em um primeiro momento, devido à presença de irregularidades na estrutura atômica de cristais, chamadas de defeitos cristalográficos ou cristalinos – ou pontuais. Não há, na natureza, um cristal perfeito, ou seja, uma rede cristalina que não apresente defeitos (TATUMI, 1994). O arranjo atômico de uma estrutura cristalina é em sua maior parte regular, podendo apresentar todos os defeitos cristalográficos mostrados ou apenas uma combinação de alguns dos mesmos (Figura 11).

Figura 11 – Exemplo de estruturação atômica de uma rede cristalina e seus possíveis defeitos



Fonte: adaptada do site do *Nondestructive Testing (NDT) Resource Center*: <https://www.nde-ed.org/EducationResources/CommunityCollege/Materials/Structure/point_defects.htm>. Acesso em: 14 Nov. 2014.

Tais defeitos encontrados em uma determinada região da estrutura cristalina podem vir a se repetir em outros pontos da mesma cadeia atômica, e os mesmos podem ser classificados como defeitos intrínsecos ou extrínsecos. Os defeitos intrínsecos estão ligados à variação termodinâmica na qual a rede cristalina está exposta principalmente durante o seu processo de formação, mais precisamente na cristalização que ocorre durante o seu resfriamento. O aumento da temperatura contribui com uma maior vibração dos átomos da rede cristalina fazendo com que os mesmos deixem a posição a qual ocupavam nesta rede e assumam uma nova. Nesse caso seriam identificados um átomo chamado de intersticial – ou seja, aquele que causa a configuração de um defeito intrínseco – e a vacância, esta última que por si só também é um defeito intrínseco e é o espaço deixado na rede cristalina com a saída do átomo identificado como intersticial. Já os defeitos extrínsecos são caracterizados pela presença na estrutura do cristal de átomos estranhos àquela rede

cristalina base²¹, ou seja, das chamadas impurezas. Como estes átomos estranhos são identificados por estarem ocupando a posição que deveria conter um átomo base da rede cristalina, tais defeitos são frequentemente chamados de defeitos substitucionais (TOMAZ FILHO, 2010).

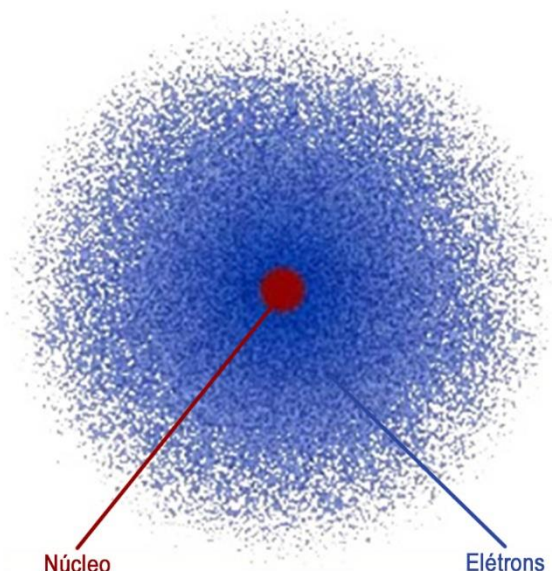
A presença destes defeitos na rede cristalina é particularmente interessante para a datação por meio da aplicação da espectroscopia de RPE, uma vez que quando os mesmos são expostos à radiação ionizante²² eles geram centros paramagnéticos, e a quantidade de centros paramagnéticos em uma amostra, por sua vez, é proporcional à dose de radiação ionizante absorvida/acumulada (D_{ac}) (SANTOS, 2002).

A radiação ionizante, seja ela alfa, beta ou gama, pode provocar a quebra de algumas das ligações químicas existentes na rede cristalina na qual incide, ao remover elétrons de suas respectivas orbitais atômicas e/ou moleculares a partir da excitação causada por essa incidência de energia (SKINNER, 2014). Quanto mais distante do núcleo atômico estiver um elétron, cujos exemplos de posicionamento podem ser observados na Figura 12, menos energia será necessária para removê-lo de seu respectivo átomo e/ou molécula.

²¹ Os átomos dos elementos químicos básicos que compõem aquele cristal, consequentemente e obviamente excetuando-se as impurezas. Por exemplo, um cristal de quartzo (SiO_2 , sílica ou dióxido de silício) é composto majoritariamente por átomos dos elementos Silício (Si) e Oxigênio (O), apesar de conter impurezas.

²² Existem três tipos de radiação ionizante: a) Alfa (radiação- α): radiação causada pela emissão de núcleos do elemento químico Hélio (ou seja, formados por 2 prótons e 2 nêutrons, também denominados de “partículas-alfa”) após a desintegração natural de um átomo radioativo. Como esta é uma partícula grande e maciça (quando comparada com as partículas das demais radiações ionizantes), ela não consegue penetrar tanto na amostra, se limitando a apenas algumas dezenas de micrômetros (μm) da parte mais externa da mesma; b) Beta (radiação- β): radiação causada pela emissão de elétrons nucleares (ou seja, formados por um elétron, também denominados por “partículas-beta”). Por apresentar uma massa bem menor do que a partícula- α , assume-se que podem penetrar alguns milímetros (mm) em materiais comuns de serem datados. c) Gama (radiação- γ): são simplesmente fótons energéticos (ou seja, não possuem massa, também denominados por “partículas-gama”). Por ser energia e não possuir massa, assume-se que tal tipo de radiação atravessa completamente as amostras (SKINNER, 2014).

Figura 12 – Exemplo do provável posicionamento dos elétrons em relação ao núcleo atômico



Fonte: elaborada pelo autor (2016).

O elétron excitado pela incidência da radiação está sujeito agora a ser armadilhado por outros átomos e/ou moléculas presentes na rede cristalina da qual faz parte. Tais átomos e moléculas responsáveis por estes armadilhamentos são justamente aqueles que configuram os defeitos cristalográficos anteriormente apresentados²³ (KODEL, 2006).

O resultado destes eventos é a identificação de átomos ou fragmentos moleculares com excesso ou falta de elétrons, os chamados “íons” – daí o porquê do termo “ionizante”. Os íons que possuem elétrons desemparelhados²⁴ são denominados de “radicais livres” e passam a apresentar propriedades paramagnéticas²⁵. Consequentemente, a presença destes radicais livres na rede

²³ O que inclui as vacâncias, que ao serem ocupadas por estes elétrons também configuram armadilhas (SCHWARCZ; LEE, 2000).

²⁴ Um elétron normalmente está pareado com outro elétron, seja em orbitais atômicos ou em ligações químicas (KIM et al., 2012).

²⁵ Pelo princípio de Pauli, os spins – orientações que partículas subatômicas carregadas, como prótons, elétrons e alguns núcleos atômicos, podem apresentar quando imersas em um campo magnético – de dois elétrons emparelhados devem ser em direções opostas. Se um átomo pertencente, ou não, a uma molécula for imerso em um campo magnético, os elétrons pareados vão ocupar diferentes níveis energéticos, ou seja, um elétron irá ocupar uma orbital atômica e/ou molecular mais inferior do que uma outra ocupada pelo seu par. Se é incidido energia para elevar o elétron do nível inferior de energia para o nível superior, onde se encontra o seu par, seu spin é invertido e agora cria-se o que se chama de “situação proibida”: um nível energético com dois elétrons que possuem o mesmo spin. Desse modo, a ressonância do spin eletrônico (de onde advém a denominação alternativa da técnica aqui estudada,

cristalina indica a existência de centros paramagnéticos (BAFFA; KINOSHITA, 2004; SKINNER, 2014).

É importante salientar que enquanto um elétron permanece fora de seu átomo e/ou de sua molécula original, esteja ele armadilhado ou somente excitado, gera-se o “buraco”, que é o espaço vacante de elétron na orbital. Esta relação “elétron armadilhado-buraco” é particularmente importante nas datações por aplicação das técnicas de TL e LOE, pois uma vez que esta energia incidente, como a radiação ionizante, por exemplo, é minimizada, o elétron anteriormente excitado retorna espontaneamente ao seu estado fundamental – nível energético original – emitindo fótons e fônons²⁶. Ou seja, há uma recombinação elétron-buraco, consequentemente, tal relação volta a deixar de existir (LIAN; ROBERTS, 2005).

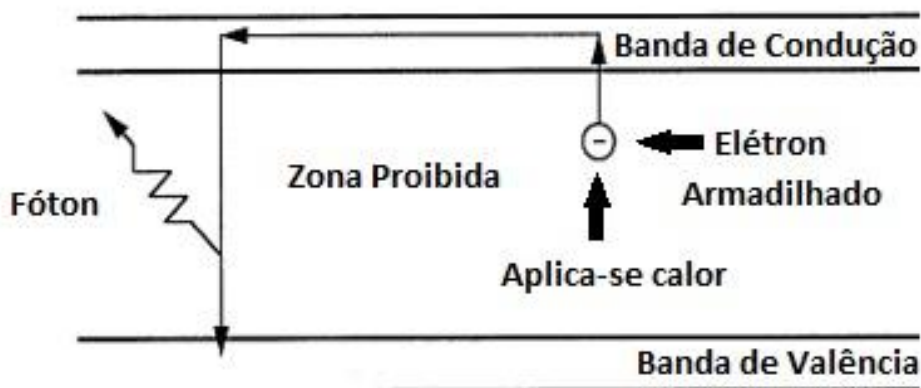
A “teoria de bandas” ajuda a entender melhor o que ocorre com este elétron excitado. Segundo esta teoria, admite-se a existência de duas bandas, a “de condução” e a “de valência”, que representariam os estados de excitação ou não do elétron, respectivamente. A banda de valência corresponde então aos níveis mais baixos de energia completamente ocupados por elétrons “inertes”. Enquanto na banda de condução estaria uma quantidade restrita de elétrons excitados que deixaram a banda de valência após incidência de energia. Seguindo o raciocínio exposto no parágrafo anterior, quando um elétron é excitado para a banda de condução, um buraco passa a existir na banda de valência. Ao “transitar” da banda de valência para a banda de condução, o elétron atravessa uma zona chamada de “banda proibida” ou “zona proibida”, que seria um espaço existente entre essas bandas. O mesmo caminho deve ser percorrido de volta quando a incidência de energia é minimizada: o elétron que se encontrava excitado na banda de condução retorna para a banda de valência, passando antes pela zona proibida, tendo ocorrido a recombinação elétron-buraco. No entanto, no retorno para a banda de valência pode ocorrer o armadilhamento deste elétron – cujo “mecanismo” foi anteriormente relatado – o que na teoria de bandas seria “representado” como um aprisionamento na zona proibida. Na aplicação das técnicas de TL e LOE, como há uma reincidência de energia nas formas de calor e luz, respectivamente, sobre uma mesma amostra, os elétrons

Electron Spin Resonance spectroscopy) só pode ser observada em sistemas com elétrons desemparelhados. Estes sistemas são os próprios centros paramagnéticos (SKINNER, 2014).

²⁶ Partícula e quase-partícula relacionadas às propriedades luminescente e térmica, respectivamente (BØTTER-JENSEN, 2000).

armadilhados são novamente excitados, consequentemente “promovidos” à banda de condução e deixando suas armadilhas, estando “livres” para fazer o caminho de volta à banda de valência (SCHELLMANN et al., 2008). Neste processo são então emitidos os fótons e fônons, como pode ser observado na “Figura 13”.

Figura 13 – Processo que ocorre com um elétron armadilhado no específico caso da aplicação de TL, segundo o esquema da teoria de bandas



Fonte: adaptada do site NUKEWORKER: < <https://www.nukeworker.com/study/hp/tlds/tlds.shtml>>. Acesso em: 17 Nov. 2014.

No caso da espectroscopia de RPE, diferentemente do que ocorre nos processos de TL e LOE, os elétrons não são liberados de suas armadilhas pela incidência de calor ou luz, respectivamente, uma vez que não há a incidência destes dois tipos de energia ao longo da aplicação da técnica. Em vez disso, o que é realizado na verdade é a estimativa da concentração de radicais livres, que são os íons aos quais foram conferidas propriedades paramagnéticas pelos motivos anteriormente relatados. No entanto, antes de se medir a concentração de radicais livres criados pela radiação natural, é necessário primeiro a identificação desses centros paramagnéticos. Tal identificação só é possível a partir da observação de como se dá a absorção de energia por um material em um campo magnético externo, tarefa também possibilitada pela aplicação e leitura da espectroscopia de RPE (BAFFA; KINOSHITA, 2004; WECKHUYSSEN et al., 2004; SKINNER, 2014).

A história da espectroscopia de RPE, assim como na maioria dos outros métodos de datação absoluta, começa na primeira metade do século XX, em 1936 mais precisamente, quando o físico neerlandês Cornelius Jacobus Gorter ao estudar os defeitos magnéticos nas estruturas de materiais cristalinos e amorfos e descobrir o relaxamento paramagnético delineou os princípios básicos da espectroscopia de RPE. Após tal descoberta deram-se as primeiras tentativas de se datar materiais utilizando

desse método. Estas incipientes tentativas mostraram-se, no entanto, infrutíferas, apesar da espectroscopia de RPE já ser considerada à época análoga à TL na sua aplicação (BLACKWELL, 2006; WALKER, 2005).

A primeira aplicação bem-sucedida da espectroscopia de RPE com a finalidade de se obter uma datação absoluta só ocorreria no ano de 1975, no Japão (BLACKWELL, 2006). O professor do Departamento de Física da Universidade de Osaka, Motoji Ikeya, obteve uma precisa datação absoluta de uma amostra de estalactite²⁷ obtida na caverna Akiyoshi, publicando no mesmo ano o resultado de seu experimento na revista *Nature* sob o título *Dating a stalactite by electron paramagnetic resonance* (GRÜN et al., 2007).

Após esta façanha, um turbilhão de pesquisas rapidamente se seguiu em que os estudiosos da técnica tentaram datar de tudo, desde fósseis a sangue seco, de quartzo a óleo de motor, pesquisas essas em grande parte lideradas por Ikeya e outros cientistas japoneses. As primeiras aplicações importantes incluíram tentativas de se datar goiva de falha²⁸, líticos queimados, dentes e ossos. Segundo afirma Bonnie A. B. Blackwell, posteriormente a essas primeiras experiências algumas aplicações incorretas da espectroscopia de RPE efetuadas em sítios arqueológicos controversos dificultaram a sua rápida aceitação pelos pesquisadores desse campo (BLACKWELL, 2006). Afirmação essa que é comprovada com a constatação de que demoraria pelo menos mais uma década para que este método de datação voltasse a ser aplicado com relevante frequência para fins arqueológicos.

É importante salientar neste momento que apesar da existência há alguns anos atrás de certo ceticismo quanto à aplicabilidade deste método de datação em materiais arqueológicos, decorrente destas aplicações incorretas apresentadas no parágrafo anterior que sucederam o estabelecimento de sua eficácia em 1975, a espectroscopia de RPE como método de datação absoluta não foi ignorada. Na Geologia, por exemplo, tal técnica angariou relevante interesse, principalmente por parte dos geocronologistas, que também viram na espectroscopia de RPE não só mais uma forma precisa para datarem seus respectivos materiais de estudo, como

²⁷ Espeleotemas que crescem na vertical a partir do teto de uma gruta calcária em direção ao solo da mesma. São formadas pelo acúmulo de carbonato calcário que são transportados pela água que se infiltra no local (LIMA, 2006);

²⁸ Rocha pouco agregada encontrada em falhas tectônicas (TWISS; MOORES, 2000);

também uma possibilidade de abranger suas pesquisas a uma fronteira cada vez mais longínqua em direção ao passado sem abrir mão desta precisão (BLACKWELL, 2006).

Do mesmo modo como ocorreu por entre os geocronologistas, a espectroscopia de RPE continuou a ser estudada nos anos que sucederam o estabelecimento de sua eficácia em 1975 nos mesmos departamentos dos quais ela se originou. A principal finalidade destes estudos era, diferentemente dos geocronologistas obviamente, de se aperfeiçoar a metodologia de aplicação desta técnica espectroscópica, assim como sua própria tecnologia.

Tais estudos perpetrados majoritariamente por físicos, invariavelmente envolviam também testes em materiais arqueológicos. Iniciativa que veio então a proporcionar um novo impulso da aplicação da técnica, ainda que tímido, a partir da segunda metade da década de 1980 até o fim do mesmo século.

Novo impulso este que se inaugura em 1984, quando os pesquisadores D. A. Caddie, H. J. Hall, P. J. Pomery, do Departamento de Química, e D. S. Hunter, do Departamento de Antropologia e Sociologia, todos professores da Universidade Queensland, na Austrália, publicam um artigo denominado *The application of electron spin resonance dating to holocene bone*, que, como o próprio título denuncia, buscava expor este método como o mais adequado para a datação de material ósseo do Holoceno e do Pleistoceno, chegando a esta conclusão após uma série de comparações com outras técnicas análogas ou não à espectroscopia de RPE que possuíam a mesma finalidade (CADDIE et al., 1984).

No Brasil, a primeira datação bem-sucedida a partir da aplicação da espectroscopia de RPE foi publicada em 1982, em uma parceria entre o físico e professor da USP Oswaldo Baffa, Motoji Ikeya e Sérgio Mascarenhas. Esta publicação, intitulada *ESR Dating of Human Bones from Brazilian Shell-Mounds (Sambaquis)*²⁹, lançaria as bases para a utilização desta técnica em trabalhos arqueológicos que viriam a ser realizados no País. Tal parceria voltaria a ocorrer dois anos depois quando da publicação em forma de artigo da pesquisa intitulada *ESR Dating of Cave Deposits from Akyoshi-Dô Cave in Japan and Diabo Cavern in Brazil*

²⁹ O que demonstra uma preocupação prioritária, na época, em se datar esqueletos enterrados em sambaquis, em vez de se datar o próprio sambaqui (BAFFA et al., 1982) Já a experiência atual nos apresenta uma tendência inversa, onde valvas de moluscos provenientes desses sambaquis têm sido priorizadas em detrimento de ossos humanos.

em 1984, no entanto, novos resultados de mesma ordem só retornariam a surgir em âmbito nacional quase vinte anos depois (Quadro 7).

Quadro 7 – Lista de pesquisas nas quais realizou-se a datações arqueológicas mediante emprego da espectroscopia de RPE no Brasil

Autoria	Ano	Tipo(s) de amostra(s)	Origem das amostras	Idade(s) obtida(s)
BAFFA et al.	2000	Dente de megafauna	Gruta Ponta de Flecha, SP	5.000~6.700 anos
KINOSHITA et al.	2002	Valva de molusco	Ilha das Couves, Ubatuba, SP	2.500±500 anos
KINOSHITA et al.	2005a	Dentes de megafauna	Lagoa de Dentro, Puxinanã, PB	30.000-39.000 anos
KINOSHITA et al.	2008a	Dentes humanos	Abrigo Toca da Santa, São Raimundo Nonato, PI	5.700±200 anos
KINOSHITA et al.	2008b	Dentes de megafauna	Fazenda Logradouro, PE	60.000-64.000 anos
LOPES et al.	2010	Dentes de megafauna	Chuí, RS	18.000-686.000 anos
OLIVEIRA et al.	2010	Dentes de megafauna	Fazenda Ovo da Ema, AL	10.000-39.800 anos
KERBER et al.	2011	Dentes de megafauna	Formação Touro Passo, RS	19.000-34.000 anos
KINOSHITA et al.	2011	Dentes de megafauna	Alta Floresta, MT	90.000-500.000 anos
RIBEIRO et al.	2013	Dentes de megafauna	Lagoa do Rumo, Baixa Grande, BA	9.000-50.000 anos
LOPES et al.	2014	Dentes de megafauna e valvas de moluscos	Santa Vitória do Palmar, RS	43.000-90.000 anos para os dentes e 224.000±24.600 anos para as valvas
KINOSHITA et al.	2014a	Dentes de animal	Toca do Serrote das Moendas, São Raimundo Nonato, PI	24.000-29.000 anos
KINOSHITA et al.	2014b	Dentes de megafauna	Lagoa dos Porcos, São Lourenço do Piauí, PI	22.000-26.000 anos

Fonte: elaborado pelo autor (2016).

O impulso na utilização da espectroscopia de RPE em trabalhos arqueológicos realizados em variados locais do Globo – surgido a partir da década de 1980 – se mantém até os dias atuais.

Atualmente, existem em todo o mundo 60 laboratórios que pesquisam as aplicações da espectroscopia de RPE e sua tecnologia, onde o Japão sozinho concentra 25. Destes 60, apenas 10 laboratórios aplicam rotineiramente este método a fim de se obter cronologias (BLACKWELL, 2006).

3.4 A questão do tempo na Arqueologia

O surgimento gradual dos métodos arqueológicos de datação absoluta, citados anteriormente neste capítulo, possibilitou uma expansão de igual natureza da escala de tempo da história humana, o que obviamente veio satisfazendo os anseios de alguns arqueólogos (BAILEY, 1983). Por exemplo, Gordon Childe e Grahame Clark, dois dos maiores estudiosos da pré-história no século XX, viram então a possibilidade de se estudar uma pré-história cada vez mais expandida a fim de destacar os grandes temas e tendências direcionais do desenvolvimento humano, até então ofuscados pelos detalhes da pequena escala de tempo presente nas biografias individuais e dos registros documentais históricos (TRIGGER, 2004; BAILEY, 2005; LUCAS 2005).

Já para os estudiosos influenciados pelos *Annales* franceses, essa expansão gradual da escala do tempo da história humana gerou um incipiente debate sobre a própria questão do tempo. Passada uma certa euforia inicial criada pelo surgimento de tais métodos de datação, eles concluíram que o tempo não se limitaria somente a uma sucessão de momentos, mas sim que ele seria basicamente uma relação dual entre continuidades e mudanças (KNAPP, 1992). Por exemplo, Eric Higgs ao desenvolver a abordagem paleoeconômica³⁰ viu a Arqueologia como evidenciadora de um registro daquilo que funcionou no longo prazo e das continuidades impostas ao comportamento humano pelas estratégias de sobrevivência econômica e pela concorrência, ao mesmo tempo em que outros viram a Arqueologia como evidenciadora da capacidade humana de gerar quase infinita variedade e/ou mudança cultural (BAILEY, 1996; ROSSIGNOL; WANDSNIDER, 1992).

³⁰ Surgida na década de 1960, era o estudo das economias pré-históricas como uma grande força diretiva do desenvolvimento humano a longo prazo. Colocava grande ênfase em regularidades interculturais e leis gerais ou princípios moldados pelas relações biológicas e ecológicas.

O dualismo entre mudança e continuidade influenciou o debate acerca da questão do tempo até o ano 1981, quando foram publicados artigos de Geoff Bailey, Lewis Binford e Rob Foley nos quais tais autores, separadamente, passaram a examinar seriamente tal questão em Arqueologia (BINFORD, 1981b; FOLEY, 1981; BAILEY, 2005). Até então um debate respeitável acerca da questão do tempo em relação à teoria e ao método arqueológicos ainda não havia sido realizado. Tal debate obviamente não se limitou a estes três artigos e se desenvolveu amplamente de um modo que hoje quatro grandes temas acerca da questão do tempo em Arqueologia têm se estabelecido (LUCAS, 2005).

O primeiro tema é o trazido por Binford (1981b) de que o registro arqueológico é um palimpsesto, ou seja, é a acumulação vestigial de múltiplos processos ocorridos no passado. Desse modo, o registro arqueológico não remeteria a somente um momento em particular no tempo (FOLEY, 1981; STERN, 1993).

Um exemplo hipotético seria uma câmara funerária recentemente “descoberta”, onde todos os vestígios materiais são encontrados em um mesmo local uma vez que eles são componentes de um único episódio – um sepultamento. Este episódio pode ser considerado como um único momento no tempo, mas ele também tem algumas das características de um palimpsesto. Alguns dos objetos ali encontrados podem ter pertencido ao falecido durante a sua vida, outros podem ter sido introduzidos entre sua morte e sua instalação na câmara, e ainda outros podem ter sido introduzidos no momento em que a câmara foi selada. Do mesmo modo, alguns objetos podem ter sido alterados quando o falecido ainda era vivo, outros após sua morte, e muitos por processos físicos e químicos subsequentes ao fechamento da câmara – ou até mesmo pela própria intervenção arqueológica e/ou por posteriores atividades de restauração. A organização funerária como um todo representa, assim, uma série de diferentes temporalidades, uma vez que envolvia objetos de diferentes idades. Temporalidades essas que não podem simplesmente serem enquadradas em um único evento, mas somente em uma resolução temporal que abarque várias dezenas de anos ou mais (MURRAY, 1999; BAILEY, 2005).

Mesmo um artefato individual adquire este caráter de palimpsesto dados os diferentes usos e significados atribuídos ao mesmo durante o curso de sua trajetória a partir do momento original de sua fabricação até o seu atual lugar no sedimento ou em um museu, por exemplo. Na verdade, todos os ambientes materiais podem ser enquadrados na categoria de palimpsestos, misturando materiais de diferentes

idades, durabilidade, estados de conservação e significado, incluindo o ambiente moderno, no qual é conduzida a vida cotidiana, assim como a paisagem física, onde variados tipos de processos geológicos ocorreram e ainda ocorrem – observáveis sob resoluções temporais muito mais amplas do que a da história humana. Como pode ser visto, os vestígios materiais podem variar radicalmente em termos de escala e/ou de resolução temporal, sendo necessário, portanto, a utilização de diferentes métodos para a investigação dos mesmos (STERN, 1993; BAILEY, 1996; 2007).

O segundo tema versa sobre o reconhecimento de que um "evento" pode ser na verdade uma integração de processos que operam em diferentes escalas de tempo. Desse modo, as diferentes resoluções de observação empregadas para o estudo deste evento podem modificar a forma como é percebida a relação entre os processos de longo e de curto prazos. A ideia é possibilitar a identificação das maneiras como esses processos operam em outras escalas que não a da história humana (KNAPP, 1992; ROSSIGNOL; WANDSNIDER, 1992).

Um exemplo para tal tema, citado por Bailey (2005) seria a erosão que tem afetado paisagens montanhosas na Grécia. Cabras domésticas são normalmente associadas às encostas despidas de vegetação e solo, e são culpadas pela destruição. Uma perspectiva de tempo expandido, no entanto, revela que a erosão tem uma história muito mais antiga e é em grande parte o resultado de uma instabilidade tectônica acompanhada de mudança climática e de vegetação – fatores que têm ocasionado erosões maciças na região há pelo menos alguns milhões de anos. Frente a esta constatação, o impacto humano no período pós-glacial parece muito tímido. Em uma escala de tempo mais curto, a domesticação de cabras parece ser a causa da erosão recente. Já em uma escala de tempo mais longo, tal atividade parece ser na verdade o resultado da erosão, ou seja, uma adaptação econômica para uma paisagem existente que não pode ser proveitosamente utilizada de qualquer outra forma. Além disso, ao se expandir a perspectiva espacial observa-se que a erosão em uma parte da paisagem resulta em uma redeposição do solo erodido em outros lugares, geralmente nas bacias de baixas altitudes que fornecem condições férteis para a agricultura (BAILEY, 2007). Como pode ser visto, o que parece negativo em uma resolução de observação tem efeitos positivos em outra (MURRAY, 1999).

Um terceiro tema é a investigação de como as populações do passado experimentaram o tempo, como elas percebiam os seus próprios passado, presente e futuro, e como esses conceitos afetavam seus pensamentos e comportamentos. O

tempo pode ser experimentado de maneiras diferentes por pessoas diferentes e por sociedades diferentes, e essas experiências estão intimamente articuladas com a cultura material. O debate em torno deste tema tem sido realizado no intuito de demonstrar como monumentos e tradições de cultura material duradouras estão ligados com a memória social e costumam adquirir um sentimento de continuidade durante períodos de mudanças social e política. Além disso, a memória social possui um papel fundamental na geração de ritos comemorativos, o que revelaria como uma determinada sociedade conscientemente lidava com o seu passado (BAILEY, 2005; LUCAS, 2005).

O último tema é a questão filosófica de como são definidas as diferenças entre passado, presente e futuro. Se o mundo natural é uma composição de processos ocorridos, e em ocorrência em variáveis escalas de tempo, e de palimpsestos que misturam elementos do passado, presente e futuro, então teoricamente não pode haver meio absoluto ou objetivo de determinar os limites temporais do “presente”, apenas uma presente de duração variável (ROSSIGNOL; WANDSNIDER, 1992; BAILEY, 2005).

Para o antropólogo social o “presente etnográfico” pode vir a ser os últimos 100 anos, por exemplo, que seria o período no qual foram realizadas observações sobre determinada cultura por diferentes antropólogos anteriores que, por sua vez, deixaram tais observações registradas. Para muitos historiadores a “Idade Contemporânea” já se prolonga há quase 300 anos, desde a ocorrência da Revolução Francesa. Para alguns dos físicos que trabalham com datação mediante emprego da espectroscopia de RPE, qualquer vestígio que apresente uma suposta idade menor 20.000 anos é considerado “moderno”, recente demais para ser datado pela referida técnica. Uma questão frequentemente debatida nos últimos anos e que já resultou em uma série de pesquisas é quanto ao aparecimento de humanos anatomicamente “modernos”, um evento que teria ocorrido há algumas dezenas ou centenas de milhares de anos. Geólogos as vezes podem se referir a eventos ocorridos nos últimos 3 milhões de anos como eventos modernos, sucessivas deposições superficiais de sedimentos que recobrem as rochas que são os objetos de real interesse. Em todos estes exemplos a impressão que se passa é que a definição do limite entre passado e presente é de certo modo arbitrária, determinada pelo fenômeno de interesse que está sob investigação e pelo alcance temporal das técnicas de observação. No entanto, em

todos os casos o presente tem duração, mas em escalas e resoluções diferentes a depender do observador (BAILEY, 2007).

Este presente duracional seria então o período de tempo no qual o fenômeno de interesse é acessível para o seu estudo e se estende tanto para trás quanto para frente do ponto de vista atual, podendo ser horas ou dias para o jornalista, semanas ou anos para o político, décadas de vidas para o observador etnográfico, séculos a milênios para o historiador e milênios a milhões de anos para o arqueólogo pré-histórico (BAILEY, 2005).

4 METODOLOGIA

Em busca de se atingir os objetivos desta pesquisa, foram objetos de análises três tipos de amostras: ossos e dentes humanos e sedimentos, todos provenientes do sítio arqueológico Pedra do Alexandre.

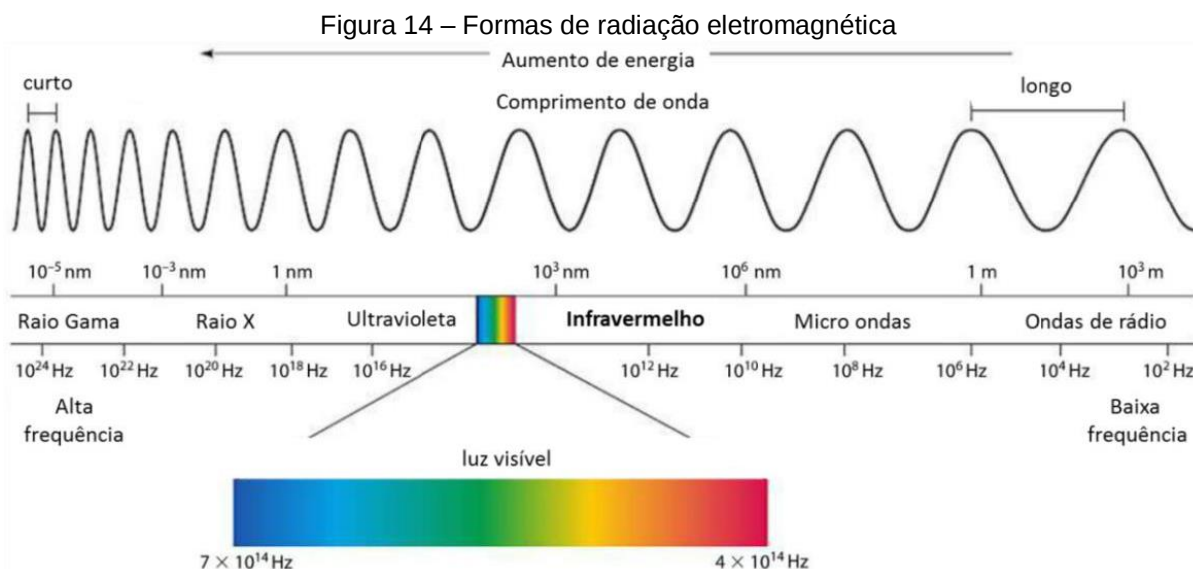
4.1 Para o experimento de datação com a espectroscopia de RPE

Como já exposto anteriormente, a técnica escolhida para a datação direta dos esqueletos exumados no Sítio Arqueológico Pedra do Alexandre é a espectroscopia de RPE – ou, como apresentada na comunidade anglófona, ESR, *Electron Spin Resonance*, e/ou EPR, *electron paramagnetic resonance* – que é um método de datação que vem experimentando relevante eficácia em datar diferentes tipos de material inorgânico provenientes de amostras diversa, e que faz parte de um grupo de técnicas análogas classificadas como métodos de datação por cargas armadilhadas³¹ assim como a TL e a LOE, afirmações que já foram observadas anteriormente (GOFFER, 2007).

Espectroscopia é um termo geralmente utilizado para nomear as técnicas que analisam a interação de diversos tipos de radiação com a matéria. De uma forma mais precisa, os métodos de espectroscopia mais utilizados são baseados no estudo da emissão, da absorção e do espalhamento/da dispersão de radiação eletromagnética por moléculas ou átomos, nos quais tal radiação incidiu, enquanto estes transitam entre diferentes níveis energéticos (STUART, 2007).

A radiação eletromagnética por sua vez é um tipo de energia que assume diversas formas, sendo a luz visível e a radiação ultravioleta – acompanhada da sensação de calor – as mais facilmente identificáveis. As outras formas seriam os raios gama (radiação- γ) e os raios-x, que são considerados radiações ionizantes, além da radiação infravermelha, as micro-ondas e a radiação de radiofrequência (Figura 14) (SKOOG; HOLLER; CROUCH, 2007).

³¹ Outras vezes denominadas como métodos radiométricos, paleodosimétricos e, até mesmo, de datação por exposição de radiação, a depender do autor (KELLY; THOMAS, 2012).

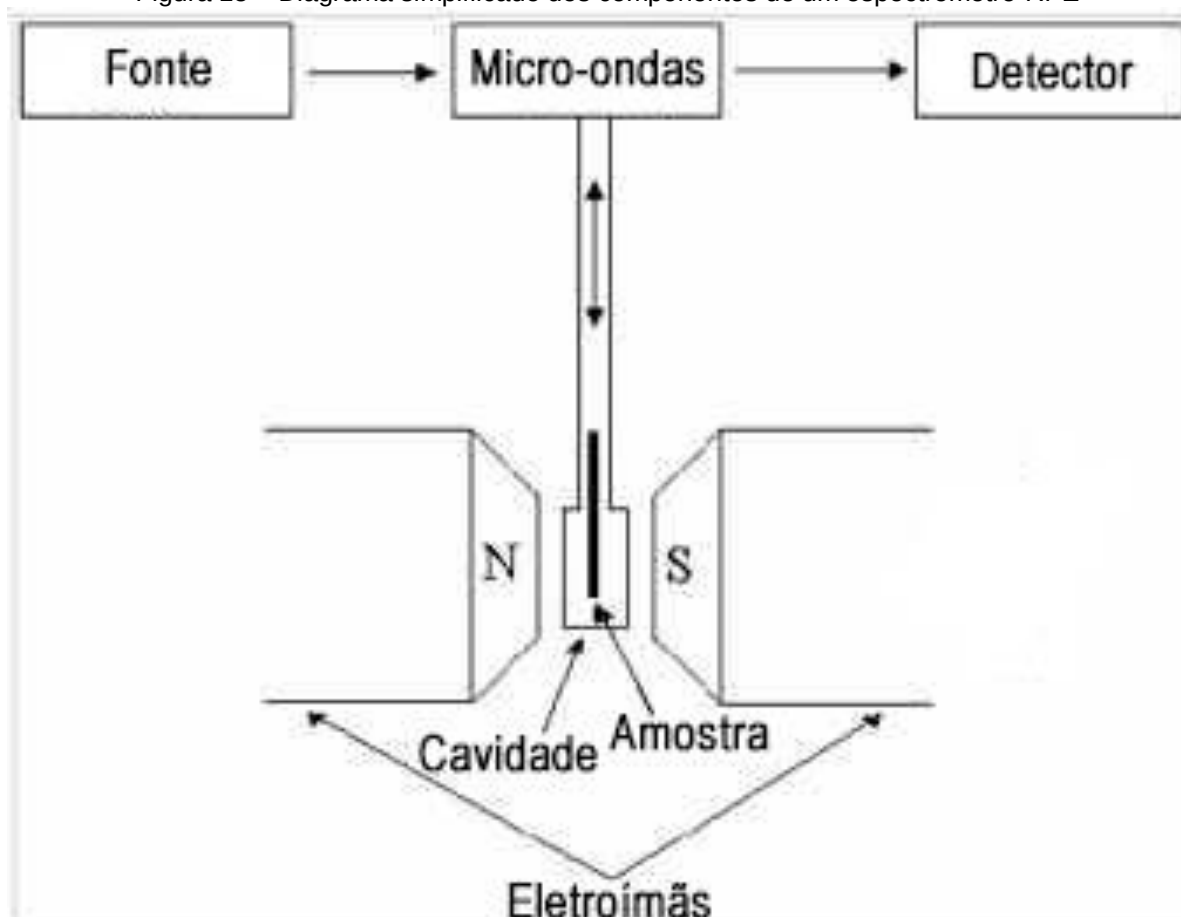


Fonte: adaptada de BENETTI (2014, p. 19).

A espectroscopia de RPE, mais especificamente, é aplicada para, em um primeiro momento, identificar as transições de elétrons por entre os dois estados de spins eletrônicos opostos, ou seja, para identificar a ressonância eletrônica que como explicado é algo que só pode ser observado em elétrons desemparelhados (GRÜN; STRINGER, 1991; WECKHUYSEN et al., 2004).

Os sinais de absorção podem ser medidos utilizando um espectrômetro RPE, que consiste, basicamente, em poderosos eletroímãs posicionados lado a lado, criando um pequeno “corredor” por onde fluem micro-ondas. Tais ondas são provenientes de um gerador acoplado e fluem em direção à amostra que por sua vez é posicionada em uma cavidade presente entre os dois eletroímãs (Figura 15) (MALAINEY, 2011).

Figura 15 – Diagrama simplificado dos componentes de um espectrômetro RPE



Fonte: adaptada de VARGAS et al. (2013, p. 8).

Em uma espectroscopia de RPE, o gerador de micro-ondas supre as mesmas, que são transmitidas através de um guia de ondas em direção à amostra alocada na cavidade de amostras³² do espectrômetro RPE. As ondas geradas possuem uma frequência e força fixa, no entanto, a frequência das mesmas pode ser sintonizável dentro de uma limitada faixa de frequências desde que essa sintonização ocorra previamente à geração. A frequência mais comumente utilizada e disponível comercialmente é de banda³³-X, que é a frequência do gerador de micro-ondas presente no espectrômetro RPE utilizado neste trabalho (BAFFA; KINOSHITA, 2004).

³² Que é um dispositivo que também pode ser ajustado de modo que a energia de micro-ondas possa ser refletida nele de volta para um detector localizado no próprio gerador de micro-ondas. O *design* da cavidade de amostras depende, principalmente, da frequência de micro-ondas aplicada, uma vez que as dimensões da primeira (e do guia de ondas) devem corresponder ao comprimento de onda das micro-ondas. O comprimento de onda (e o tamanho da cavidade) para a banda-X é de 3,24 centímetros. Dito isso, pode-se concluir, então, que a banda de frequência das micro-ondas geradas pela fonte acoplada no espectrômetro RPE influi diretamente na quantidade de amostra que pode ser alocada neste equipamento. (WECKHUYSSEN et al., 2004).

³³ Como já foi visto anteriormente, outras bandas de frequência, além da X – banda de frequência da ordem de 9.25 Gigahertz (GHz) –, podem ser utilizadas na espectroscopia de RPE, são elas: a S de

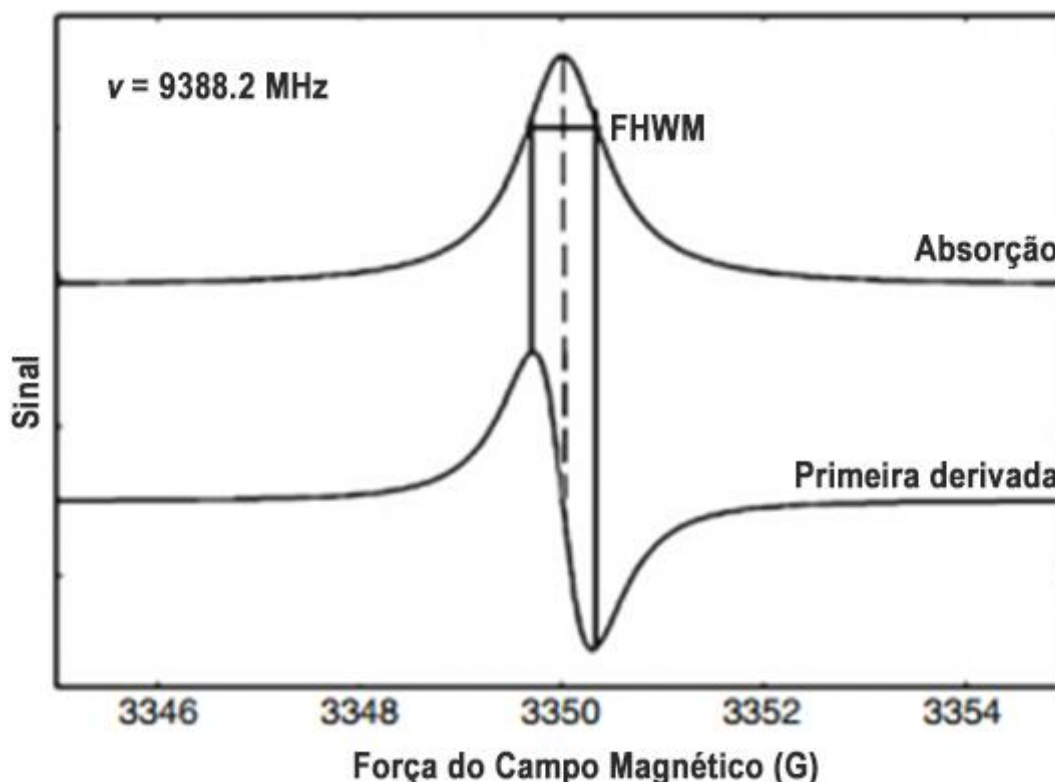
Como já exposto anteriormente, a cavidade da amostra está posicionada perpendicularmente aos dois eletroímãs. Após a colocação da amostra na cavidade, um campo magnético externo é então aplicado. Tal campo magnético é gerado pelos eletroímãs e deve ser o mais preciso e homogêneo possível. Para que se alcance esse campo magnético ideal, ele pode ser modificado de uma forma controlada. Após a aplicação desse campo magnético, as micro-ondas passam a incidir sobre a amostra.

As micro-ondas podem alterar o nível de energia de um centro paramagnético quando em relação ao campo magnético externo, o que configura a ressonância. Tais processos atômicos acontecem somente com energias discretas – as próprias micro-ondas, por exemplo – e para uma determinada frequência de micro-ondas há valores específicos de força do campo magnético em que essas mudanças ocorrem. É finalmente na condição de ressonância que a absorção das micro-ondas pela amostra pode ser observada (HALL, 1990; GRUN; STRINGER, 1991; SELETCHI, 2007).

Segundo afirmam Weckhuysen e seus colaboradores (2008), a maneira ideal de se realizar um experimento de RPE seria aplicando várias espectroscopias em uma mesma amostra com um campo magnético fixo, porém variando a frequência das micro-ondas. No entanto, como exposto anteriormente, as fontes de micro-ondas são sintonizáveis apenas dentro de faixas de bandas limitadas, a depender do gerador utilizado. Portanto, o que ocorre na prática é que a frequência das micro-ondas é mantida constante enquanto a força “g” do campo magnético aplicado é variada ao longo de um “intervalo de campo” onde se prevê a absorção de micro-ondas, o que é chamado de “ressonância do spin eletrônico em onda contínua” (CW-ESR, *continuous wave electron spin resonance*). Na fase de absorção de micro-ondas, uma alteração da intensidade da energia das que foram refletidas é detectada pelo detector e o sinal obtido é amplificado, gravado e armazenado para posterior tratamento.

Além do campo magnético já criado, um campo magnético oscilante, menor e controlado é também criado e sobreposto na cavidade da amostra por meio das bobinas de modulação que se localizam praticamente ao lado de cada eletroímã. Desse modo, a resposta do sinal que parte da cavidade da amostra é modulada a uma frequência de modulação que resulta em um espectro de RPE de primeira derivada da absorção de micro-ondas (Figura 16) (BITENCOURT et al., 2005).

Figura 16 – Exemplo de espectro de RPE de primeira derivada da absorção de micro-ondas em um gráfico do sinal RPE



Fonte: adaptada de SKINNER (2014, p. 3).

A fim de se tornar a espectroscopia independente de componentes específicos – nomeadamente as bandas de frequência e/ou os eletroímãs – dos espectrômetros RPE, um sinal RPE é descrito pelo valor “g”, o qual é proporcional à frequência de micro-ondas em razão da intensidade do campo magnético (GRUN; STRINGER, 1991; WECKHUYSEN et al., 2004).

Como foi visto, a espectroscopia de RPE por si só não “retorna” valores que se referem diretamente à D_{ac} . Para se estipular este valor, é necessária ainda a aplicação do método das doses aditivas (DA) (BAFFA; KINOSHITA, 2004).

4.1.1 O método das doses aditivas (DA) aplicado à espectroscopia de RPE

Em uma datação por meio da aplicação da espectroscopia de RPE, a D_{ac} é determinada por meio da extrapolação da própria dose acumulada na amostra a partir da utilização do método das DA (BARABAS et al., 1992). Isso quer dizer que a efetivação deste método envolve a incidência de doses artificiais de radiação em

diferentes alíquotas de uma mesma amostra que possuam rigorosamente o mesmo peso, ou seja, diferentes quantidades de radiação artificial³⁴ são irradiadas sobre diferentes alíquotas da amostra e se somarão à dose acumulada de radiação natural já presente nas mesmas (SCHELLMANN et al., 2008). No entanto, é separada uma alíquota que será mantida em sua dose de radiação natural, isto é, nesta alíquota não serão realizadas irradiações artificiais. Para que o método seja eficaz é necessário que as alíquotas sejam submetidas a espectroscopias de RPE antes e depois de serem irradiadas no laboratório com uma fonte de radiação artificial³⁵ (BAFFA; KINOSHITA, 2004).

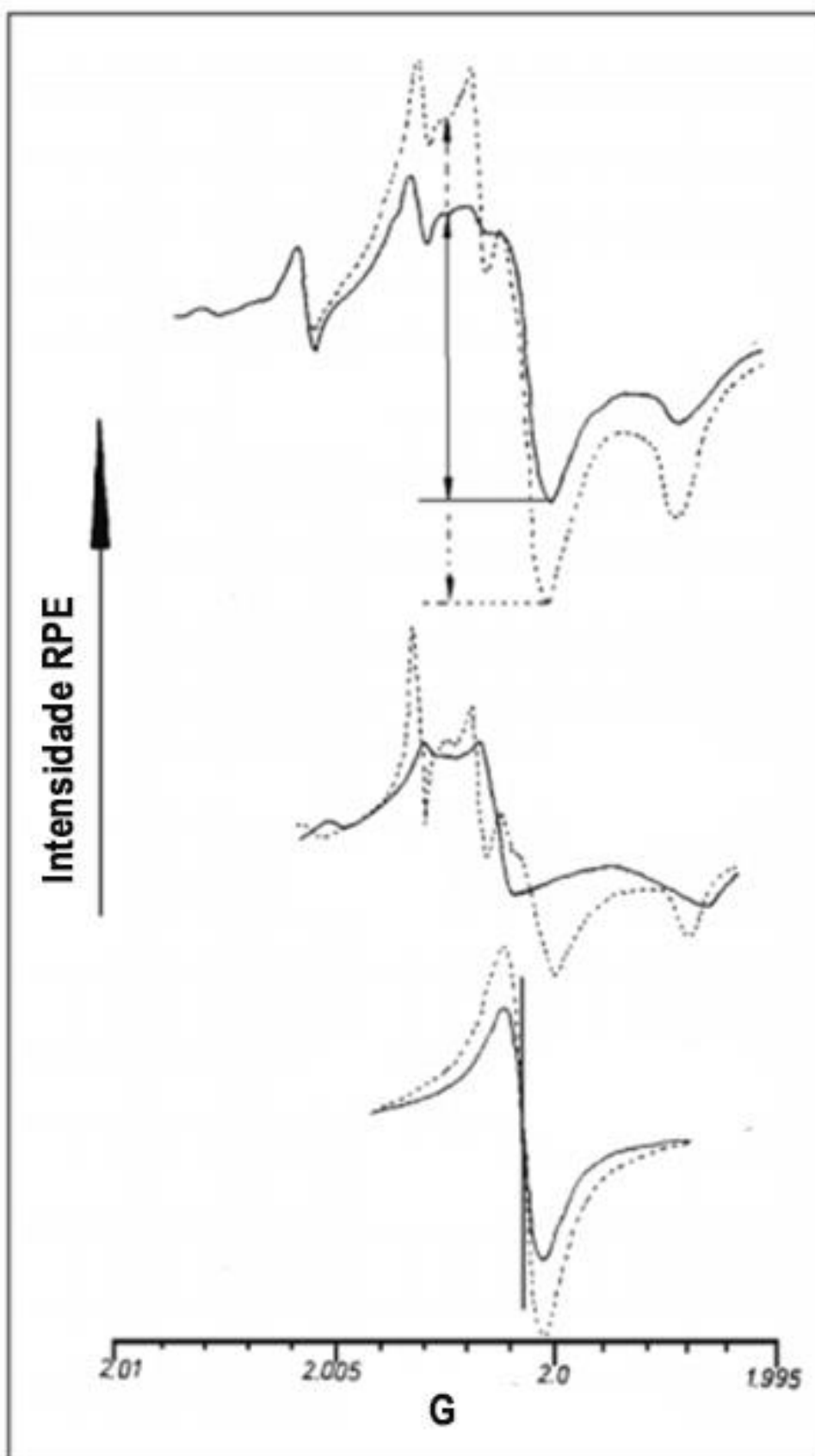
A ideia por trás deste procedimento é “futurar” sobre a amostra, ou seja, estipular a concentração de centros paramagnéticos que estariam presentes na mesma em um hipotético futuro no qual ela continuaria absorvendo radiação natural. Desse modo, é possível estimar o aumento na concentração de centros paramagnéticos presentes na amostra, em função de um intervalo de tempo (entre o presente e o “futuro” hipotético) no qual a mesma supostamente passaria sob a incidência de radiação natural (SELETCHI, 2007).

A utilização do método das DA na datação arqueológica por meio da espectroscopia de RPE é baseado, portanto, nas medições das variações da intensidade ou da amplitude dos sinais RPE das alíquotas em relação ao aumento da dose de radiação absorvida pelas mesmas (Figura 17) (WENCKA et al., 2005).

³⁴ Oliveira e seus colaboradores (2010), por exemplo, aplicaram doses de radiação artificial da ordem de 10, 20, 50, 100, 200, 300, 400, 600, 800, 1000, 1500, 2000 e 2500 Gy em suas alíquotas, separando e mantendo uma outra alíquota com a dosagem natural.

³⁵ Os irradiadores artificiais são panorâmicos, ou seja, envolvem toda a amostra que por sua vez sofre a incidência de radiação- γ (gama). As fontes radioativas a serem utilizadas podem ser de Cobalto-60 (^{60}Co), que é o caso das utilizadas neste trabalho ou de Césio-137 (^{137}Cs) (SELETCHI, 2007).

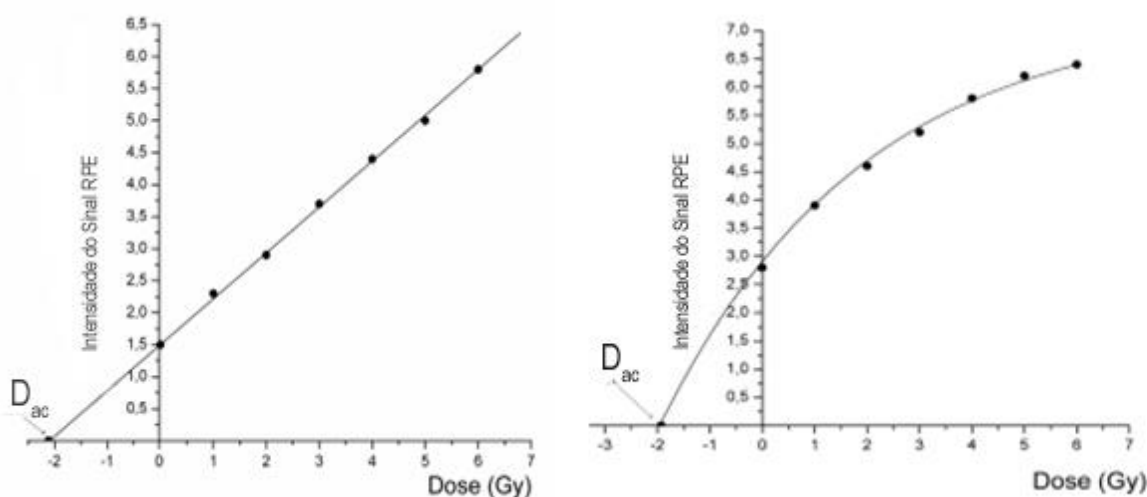
Figura 17 – Exemplos de variações percebidas nos sinais RPE de amostras irradiadas artificialmente



Fonte: adaptada de BLACKWELL (2006, p. 144).

Após o procedimento é possível então construir-se um gráfico onde no eixo vertical é indicado a intensidade do sinal RPE – em spin/g, spins por grama na amostra – em função de um eixo horizontal onde é indicada a dose em Grays³⁶ (Gy) de radiação artificial à qual a amostra foi submetida (Figura 18) (BAFFA; KINOSHITA, 2004). Neste gráfico, o ponto 0 no eixo horizontal será ocupado pela leitura da alíquota a qual foi mantida a dose natural de radiação, onde sua intensidade natural será representada por um ponto no eixo vertical. A descrição analítica correta das curvas de crescimento consequentes à irradiação é essencial para excluir erros sistemáticos (BARABAS et al., 1992).

Figura 18 – Exemplos de gráficos que demonstram a aplicação do método das doses aditivas (DA)



Fonte: adaptada de SELETCHI (2007, pp. 395-396).

A partir deste gráfico é possível agora encontrar a dose acumulada fazendo um ajuste dos dados obtidos nos experimentos com as alíquotas a uma função adequada e extrapolando a linha ou a curva do gráfico para a intensidade de um sinal RPE inexistente, isto é, o sinal RPE igual a 0 no eixo vertical, que significa a inexistência de spins livres na amostra, ou seja, o sinal RPE de uma amostra que não possui nenhuma dose de radiação acumulada, uma amostra impossível de ser conseguida em ambiente e, portanto, estimada em laboratório para o efetivo emprego da DA. Analisando então no eixo horizontal o intervalo entre a alíquota natural não irradiada artificialmente no ponto 0 e o ponto correspondente à amostra sem qualquer radiação estimada em laboratório, chega-se à dose, em Gy, da radiação acumulada (BAFFA;

³⁶ Unidade de medida para a radiação.

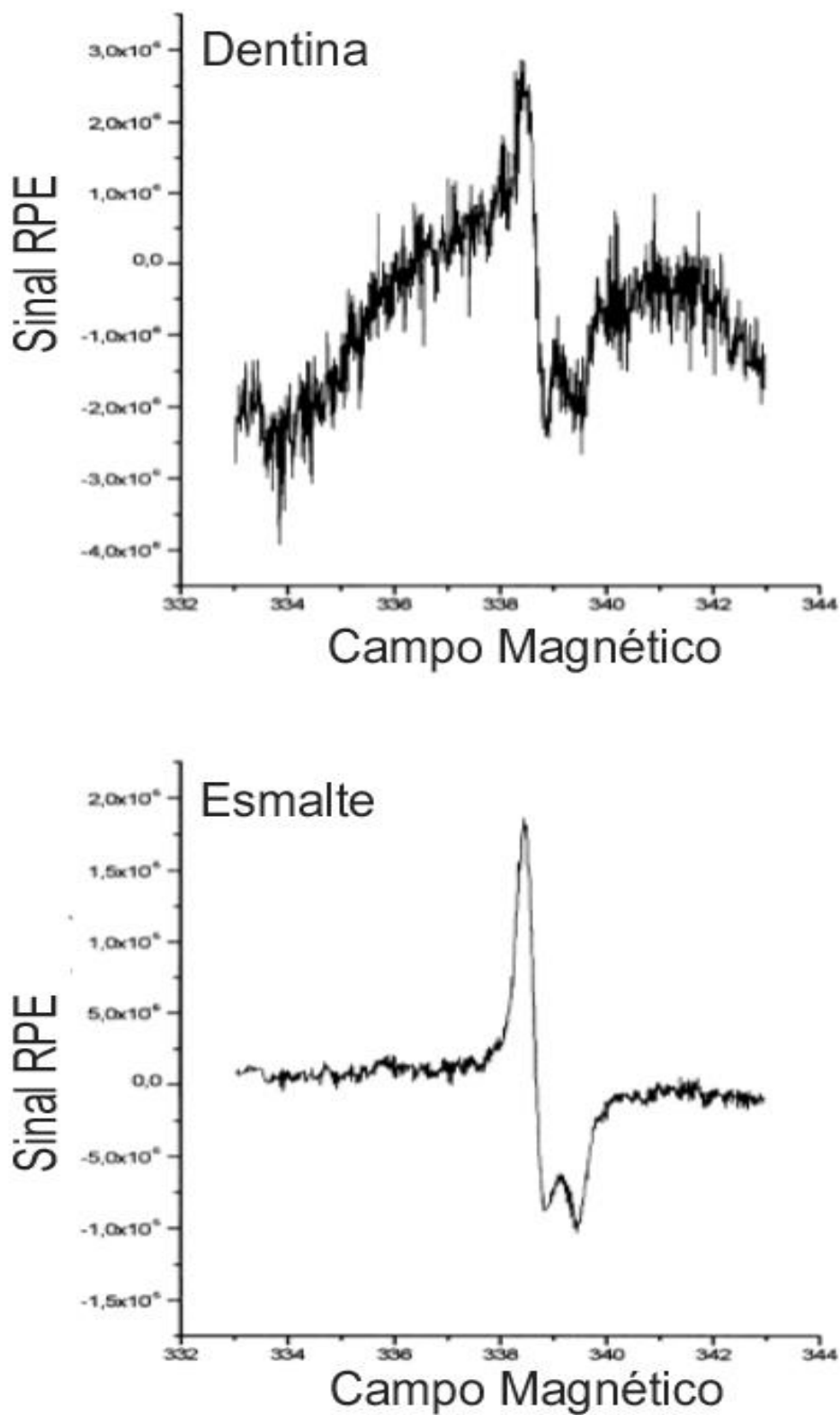
KINOSHITA, 2004). No entanto, ao se aplicar o método das DA, é necessário identificar no sinal RPE da amostra a quais centros paramagnéticos correspondem as variações observadas no espectros após as irradiações artificiais terem sido realizadas (WENCKA et al., 2005).

4.1.2 O sinal RPE proveniente dos dentes

Apesar da relevante quantidade de HAp cristalina na dentina e no cimento, estes dois tecidos dentários têm sido praticamente ignorados para a datação de dentes. Já com o esmalte dentário ocorre o inverso, uma vez que o mesmo tem sido utilizado de forma praticamente unânime nas datações mais recentes realizadas por meio da aplicação da espectroscopia de RPE, como pode ser observado anteriormente (SCHWARCZ, 1985; SKINNER et al., 2000; JOANNES-BOYAU et al., 2010).

Uma das possíveis justificativas desta constatação diz respeito à qualidade dos sinais RPE provenientes das amostras. Quando comparados, os espectros resultantes dos dois tecidos apresentam uma grande diferença entre si. Essa diferença é perceptível mesmo quando são amostras retiradas de um mesmo dente (Figura 19).

Figura 19 – Comparação entre os sinais RPE de amostras de dentina e de esmalte, respectivamente, provenientes de um mesmo dente



Fonte: adaptada de BAFFA et al. (2000, p. 1347).

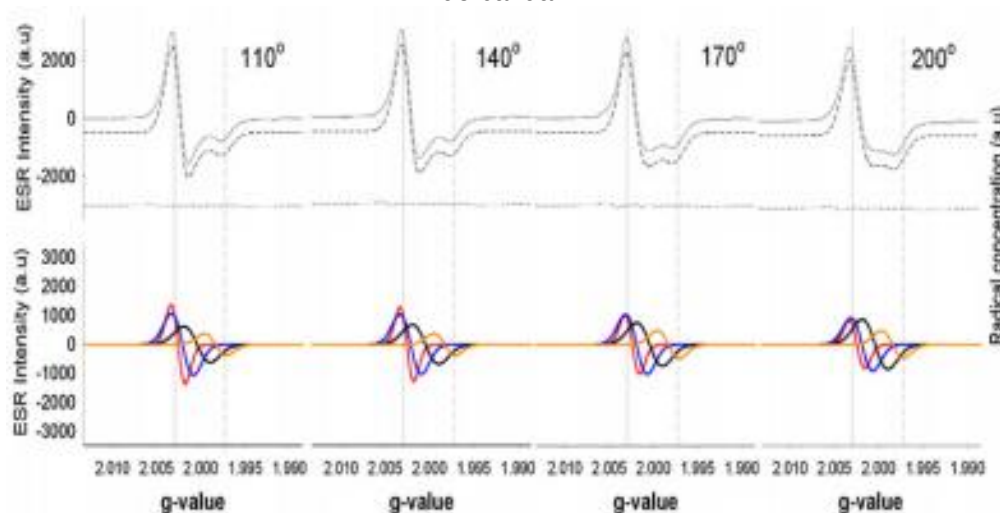
A explicação para essa diferença na qualidade dos sinais está atribuída a uma maior ou menor concentração de radicais orgânicos e inorgânicos no tecido dentário

(SKINNER et al., 2000; WENCKA et al., 2005; BLACKWELL, 2006). A amostra da dentina, por exemplo, por possuir uma menor concentração de HAp e maior de material orgânico em sua composição, quando comparado com uma amostra de esmalte dentário, seu espectro apresenta o que se denominou por “borramento” (SULLASI; AZEVEDO; PESSIS, 2009).

Além disso, na fase de preparo das amostras, ainda é impossível separar e descartar os componentes orgânicos presentes nos tecidos dentários. Desse modo, quando comparamos os graus de pureza de amostras destes tecidos, o mesmo será igual a quantidade de HAp presente: 96% para o esmalte dentário, 70% para a dentina e 50% para o cimento³⁷. Motivo este que faz do esmalte o tecido dentário mais indicado e utilizado em aplicações de datação e dosimetria³⁸.

O espectro resultante de uma espectroscopia de RPE sobre as amostras dos tecidos dentários anteriormente demonstrados é na verdade uma sobreposição de diferentes sinais RPE (Figura 20) (JOANNES-BOYAU et al., 2010).

Figura 20 – Decomposição do espectro RPE proveniente dos tecidos dentários, em uma configuração de banda-X



Fonte: adaptada de JOANNES-BOYAU, BODIN e GRÜN (2010, p. 1802).

Tais sinais são gerados como consequência imediata à identificação da concentração dos variados centros paramagnéticos ou radicais presentes nas estruturas cristalinas da HAp. Os radicais identificados em espectroscopias de RPE

³⁷ A não ser que processos diagenéticos tenham ocasionado a perda total do componente orgânico em tais tecidos, assim se teria 100% de componente inorgânico na amostra.

³⁸ Quanto ao cimento, aparentemente, não há registros de sua utilização na realização de espectroscopias de RPE que visassem a datação de dentes.

realizadas em dentes e mais indicados³⁹ para a tarefa de datação dos mesmos são os seguintes: O^- , O_3^- , CO^- , CO_3^- , CO_2^- , CO_3^{3-} (CALLENS et al., 1998; SULLASI; AZEVEDO; PESSIS, 2009).

Esses radicais são em sua maioria derivados de íons de carbonatos (CO_3^{2-}) que por sua vez estão presentes na rede cristalina da HAp na forma de impurezas. Tais radicais derivados de carbonatos são dominantes em quase todas as aplicações da espectroscopia de RPE que visem a datação de dentes, principalmente quando o esmalte dentário não sofreu nenhuma forma de tratamento especial – pela ação de produtos químicos, calor etc. – antes de uma alíquota sua ser submetido à análise espectroscópica e/ou quando as doses de radiação presentes nos mesmos não são muito baixas (maiores do que 1 Gy) (CALLENS et al., 1998).

Uma vez identificados os sinais RPE correspondentes aos radicais relevantes para a datação de dentes, aplica-se então o método das DA a fim de se obter a D_{ac} presente na amostra, como relatado anteriormente neste capítulo. No entanto, para a efetiva datação de uma amostra seria então necessário após o cálculo da D_{ac} determinar a taxa anual de radiação (TD) absorvida pela amostra (APÊNDICE B). Uma vez determinadas a D_{ac} e a TD, o cálculo da idade das amostras é então uma operação de divisão matemática simples (SULLASI; AZEVEDO; PESSIS, 2009):

$$Idade = \frac{D_{ac}}{TD}$$

4.1.3 Justificativas e considerações para a metodologia de datação

A escolha pela espectroscopia de RPE se deu primeiramente por esta técnica ser considerada a mais adequada para a datação direta de vestígios humanos cujo colágeno ósseo não tenha persistido à atualidade. Um segundo motivo foi que os equipamentos necessários para a realização dos experimentos se encontravam à pronta disposição no Departamento de Energia Nuclear – DEN da UFPE.

Apesar de não terem influenciado na escolha, é importante ressaltar também a existência de algumas vantagens metodológicas e tecnológicas que a espectroscopia

³⁹ Por se tratar de um fosfato, outros radicais surgem mediante incidência de radiação e podem ser identificados, como: SO_2^- , SO_3^- , PO_4^{2-} e até alguns derivados de hidrogênio (H). No entanto, tais identificações só foram relatadas em tentativas de se realizar a datação geológica de minerais de apatita (CALLENS et al., 1998).

de RPE possui, constatadas após uma série de análises comparativas, em relação a outros métodos de datação como o Radiocarbono, a Racemização de aminoácidos e a TL, por exemplo (CADDIE et al., 1984). Vantagens essas que seriam:

- a) Apenas uma pequena quantidade de amostra, aproximadamente 50 miligramas, é necessária para a realização da espectroscopia (BAFFA; KINOSHITA, 2004). Evitando, dessa forma, um maior impacto da aplicação do método sobre vestígios (ossos, dentes, sedimentos etc.) arqueológicos “valiosos”, por exemplo (SULLASI; AZEVEDO; PESSIS, 2009).
- b) O sinal RPE proveniente das amostras não é destruído durante a medição, o que conseqüentemente possibilita assim a realização de repetidas leituras sobre uma mesma amostra;
- c) O tempo gasto preparando as amostras é mínimo, e a realização da medição, o passo seguinte à preparação das amostras, é relativamente simples e quase instantânea;
- d) A possibilidade de rearmadilhar e/ou de enfraquecer a carga de radiação absorvida pela amostra, que ocorre na aplicação da TL, é inexistente nas medições realizadas a partir do emprego da espectroscopia de RPE, o que possibilita a utilização de uma mesma amostra para datação indefinidamente; e
- e) A espectroscopia de RPE pode datar amostras de até 1 milhão de anos com considerável precisão, o que possibilitaria a datação absoluta de um vasto grupo de vestígios que são mais comumente analisados pela ciência arqueológica (BAFFA; KINOSHITA, 2004; IKEYA, 1980; CADDIE et al., 1984).

Como já foi visto anteriormente, trata-se de uma técnica que já foi efetivamente empregada em uma relevante quantidade de trabalhos nos últimos anos, o que gerou o estabelecimento de um protocolo que acompanha todo o processo, desde a preparação das amostras até a conseqüente medição, e por conta disso e para se buscar a mesma efetividade, será apropriado neste trabalho como um “ponto de partida” para o processo de datação, uma vez que caso mostrem-se necessárias, mudanças no mesmo podem vir a ser realizadas. Tal protocolo, previamente estabelecido, foi definido da seguinte maneira (SULLASI et al., 2009):

- a) Preparação da amostra: realizado em laboratório, consiste em um processo de limpeza dos dentes para que, em seguida, os tecidos dentários de

interesse para datação – esmalte dentário e/ou dentina – possam ser separados e pesados;

- b) Pesagem dos tecidos e separação das alíquotas: uma vez separados os tecido dentários, os mesmos são pesados e o tecido escolhido para a datação é então dividido em alíquotas de pesos iguais. Como já exposto anteriormente, pequenas quantidades do tecido escolhido – geralmente entre 50 e 100 mg – já podem ser analisadas por meio da espectroscopia de RPE (OLIVEIRA et al., 2010);
- c) Leitura RPE: uma alíquota é escolhida e nela será realizada uma leitura RPE para determinar as características do seu espectro nativo, ou seja, o sinal referente a dose de radiação acumulada (D_{ac}) pela amostra;
- d) Irradiação: após a primeira leitura RPE da primeira alíquota escolhida, doses artificiais de partículas gama (radiação- γ) serão irradiadas nas outras alíquotas⁴⁰ a fim de se simular a radiação ambiental. Normalmente são utilizadas fontes de Cobalto-60 (^{60}Co) e Césio-137 (^{137}Cs) (KINOSHITA et al., 2001). Após a irradiação artificial tais alíquotas são lidas na espectroscopia de RPE a fim de se obter o sinal RPE referente à dose de radiação artificial recebida; e
- e) Curva de calibração: a criação de uma curva de calibração que englobe as intensidades dos espectros referentes tanto à dose nativa quanto às artificiais seria então o último passo para a determinação da dose de radiação acumulada.

É necessário, no entanto, ressaltar aqui algumas poucas e breves considerações que devem ser feitas quanto aos métodos de datação por cargas armadilhadas, em especial o utilizado nesta pesquisa. Considerações essas que são importantes na medida em que implicam sobre as possíveis interpretações dos dados provenientes da aplicação deste método.

4.1.3.1 Considerações quanto à exatidão

⁴⁰ Trata-se do emprego do método das doses aditivas (DA), que será melhor abordado no próximo capítulo. A função do método é calibrar a intensidade do sinal de RPE em função das doses artificiais irradiadas nas demais amostras, a fim de se determinar a dose de radiação acumulada na primeira amostra da qual é feita a leitura RPE, vide ponto “c)” (SULLASI et al., 2009).

A exatidão seria a medida do quão próximo a idade obtida na datação é da idade verdadeira (MALAINEY, 2011). Skoog e seus colaboradores (2007) observam que, a rigor, o único método de medição que pode ser completamente exato é aquele que envolve objetos de contagem. Todas as outras medidas contêm erros e provêm apenas uma aproximação da verdade.

O que não é diferente para os métodos de datação por cargas armadilhadas. Qualquer que seja a técnica aplicada, RPE, LOE ou TL, a idade estabelecida proveniente das mesmas é referente somente ao momento em que a amostra se desenvolveu por completo, recebeu luz pela última vez ou sofreu a última queima, respectivamente. Ou seja, na verdade são estabelecidas idades muito aproximadas às verdadeiras (SULLASI; AZEVEDO; PESSIS, 2009). Nesse caso, um valor aceitável e, importante, que represente consenso quanto à idade da amostra que está sendo datada pode ser fornecido sem maiores problemas (MALAINEY, 2011).

4.1.3.2 Considerações quanto aos causadores de possíveis erros e à natureza das amostras

Suposições devem ser previamente feitas acerca do contexto e do grau de alteração e/ou a contaminação da amostra, principalmente no caso dos dentes (MALAINEY, 2011).

Dentes careados tendem a absorver maior quantidade de Urânio, Tório e Potássio do sedimento ao redor, o que geraria medições mais altas quanto ao nível de radiação presente na amostra, resultando, por fim, em idades mais antigas do que aquela na qual supostamente o dente teria se desenvolvido por completo (SULLASI; AZEVEDO; PESSIS, 2009). Ressalvas devem, então, ser feitas ao se trabalhar com amostras que apresentem tal dano em sua estrutura, na impossibilidade de se trabalhar com dentes em melhor estado, obviamente.

Além disso, a presença de cáries também indica que uma menor quantidade de material datável está disponível, desse modo, é recomendada a busca por dentes maiores, como os molares, para a datação (SULLASI; AZEVEDO; PESSIS, 2009).

Amostras de dentes de indivíduos mortos ainda durante a infância também devem ser evitadas para datações por meio da espectroscopia de RPE. Uma vez que se trata de um material ainda não totalmente desenvolvido, diferenças em sua estrutura – quando comparados a dentes de indivíduos adulto, completamente

desenvolvidos – também ocasionariam diferenças na forma como são “registrados” os efeitos da radiação nas mesmas.

Por fim, amostras que, supõe-se, possuam menos de 20.000 anos e/ou apresentem-se em quantidades menores do que 100 miligramas não seriam indicadas para datação mediante emprego da espectroscopia de RPE. Isto se dá pelo fato dos espectrômetros RPE não serem na atualidade sensíveis o suficiente para a realização das leituras dos sinais RPE destas amostras em específico (DUVAL, 2014). No entanto, tais afirmações adquirem caráter de pressupostos e nem sempre condizem com a realidade.

4.1.4 Procedimentos adotados para o experimento de datação

Para o experimento de datação foram cedidos pelo LABIFOR quatro dentes provenientes dos indivíduos correspondentes aos sepultamentos 2, 15-B, 27 e 29, todos dentes de indivíduos adultos (Quadro 4).

Os dentes foram fotografados e tiveram suas dimensões de altura, comprimento e largura medidos (Figura 21). Posteriormente, os mesmos também foram pesados em balança de precisão. Os valores de tais medições podem ser observados na Tabela 3. Imagens dos demais dentes podem ser encontradas no ANEXO B.

Tabela 3 – Valores das dimensões e das massas dos dentes disponibilizados

Dentes	Altura (mm)	Comprimento (mm)	Largura (mm)	Massa (mg)
2	16	11	8	1100
15B	10	12	11	1300
27	7	10	8	700
29	11	12	10	1500

Fonte: elaborada pelo autor (2016).

Figura 21 – Imagens da face distal do dente 29 e da oclusal do 27, respectivamente, ilustrando a forma de medição das dimensões

Dente 29 - face distal



Dente 27 - face oclusal



Fonte: elaborada pelo autor (2016).

Dadas a aparente pouca massa dos dentes e, até onde se tem informações, a pouca idade dos mesmos, inicialmente, foi posto em dúvida se o espectrômetro RPE conseguiria ler tais amostras, consequentemente se seria mesmo possível datar estes dentes. Desse modo, destes quatro dentes, o dente 29 – que possuía maior quantidade de material datável devido sua maior massa – foi levado aos Estados Unidos para ser efetivamente datado pela professora do Williams College, Anne Skinner. Não há, no entanto, resultados para tal datação ainda.

Desse modo, dadas as considerações efetuadas em relação às massas e às idades dos dentes remanescentes, foi decidido então realizar a datação de um desses três dentes remanescentes em caráter experimental e somente utilizar os outros dois para o caso de se obter resultados positivos no experimento. Nesse sentido, apenas

o dente 15B – o que apresentava a maior massa dentre os três dentes remanescentes – foi preparado para o experimento de datação realizado no DEN.

A ideia do experimento era saber se de fato as aparentes poucas quantidades de material datável e suposta idade dos dentes impossibilitariam o uso da espectroscopia de RPE para a estimação da D_{ac} .

Totalmente realizado no DEN, o procedimento de preparo do dente 15B para o experimento foi o seguinte: a limpeza do dente consistiu no banho do mesmo em água destilada enquanto submetido à vibração de ultrassom. Não foi realizado ataque com ácido clorídrico (HCl) no dente, pois isto poderia diminuir ainda mais a quantidade de material datável. O equipamento-tanque de ultrassom utilizado foi o da marca Unique modelo 1540A, e a duração do procedimento era de 5 minutos, no entanto, o mesmo foi repetido tantas vezes quanto se mostrasse necessário. Após a limpeza deu-se a separação mecânica do esmalte e da dentina. Tal processo foi possibilitado pelo uso de um esculpidor Hollembach, um utensílio odontológico. Depois da separação, ambos tecidos dentários foram triturados mediante utilização de almofariz e pistilo de ágata, tendo o pó resultante de tal processo sido passado por peneiramento em uma peneira simples de chá. Posteriormente os mesmos foram pesados em balança de precisão e o esmalte dentário foi separado em alíquotas de 60 miligramas que passariam por diferentes intensidades de irradiação artificial visando a aplicação do DA, com exceção de uma na qual seria mantida a dosagem natural/o sinal RPE nativo. Foi possível dividir então a massa de esmalte do dente 15B em 7 alíquotas, cada uma irradiada 1 vez, mais uma alíquota onde seria mantida a dose natural. As alíquotas foram irradiadas em aparelhos irradiadores panorâmicos de ^{60}Co modelo Gammacell. Os valores das massas de esmalte resultante do processo de trituração do dente e das irradiações realizadas nas alíquotas podem ser observados na Tabela 4.

Tabela 4 – Valores das massas do esmalte do dente 15B e das irradiações realizadas nas suas respectivas alíquotas

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

Fonte: elaborada pelo autor (2016).

Os sinais RPE das alíquotas foram então lidos em um espectrômetro RPE da marca Bruker, modelo EMXplus, operado em banda-X (Figura 22). Tal equipamento

possui a mais avançada tecnologia, na atualidade, para este tipo de aplicação. Cada alíquota, após cada irradiação, foi lida três vezes.

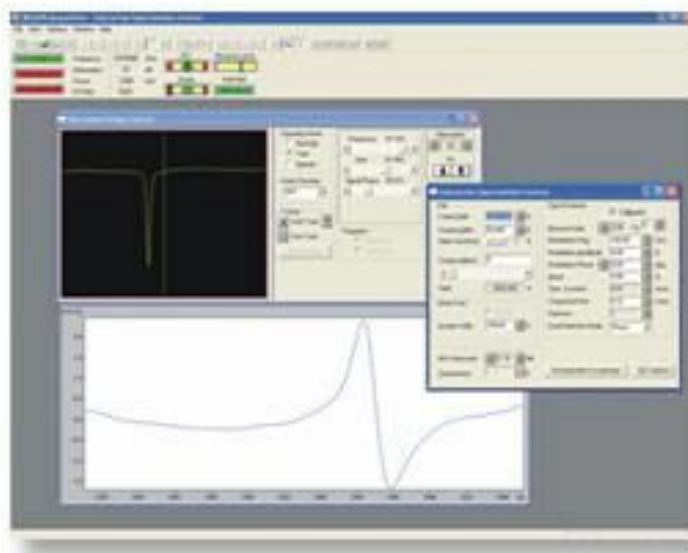
Figura 22 – Espectrômetro RPE Bruker EMXplus



Fonte: adaptada do site da Fabricante: <http://www.bruker.com/products/mr/epr/emxplus/overview.html>. Acesso em: 03 Ago. 2014.

Para este processo foi utilizado também o *software* WinEPR, da mesma fabricante do Espectrômetro, cuja interface “transforma” as informações invisíveis provenientes da espectrometria em dados visíveis, passíveis então de serem analisados (Figura 23).

Figura 23 – Interface do software WinEPR



Fonte: adaptada do site da Fabricante: <<http://www.bruker.com/products/mr/epr/epr-software/epr-software/winepr/overview.html>>. Acesso em: 03 Ago. 2014.

As intensidades dos picos dos espectros RPE foram medidas com auxílio do software OriginPro versão 8.5, o que tornou possível a criação do gráfico da curva de calibração e, conseqüentemente, o cálculo da D_{ac} .

O valor da taxa de dose (TD) para este experimento de datação não foi calculado devido à indisponibilidade dos equipamentos e do tempo necessário para a realização desta tarefa e também devido ao próprio caráter experimental dos procedimentos. Além disso, nem mesmo havia garantias de que seria possível a definição da D_{ac} em qualquer que fosse a amostra escolhida para este experimento, devido aos fatos já anteriormente considerados.

4.2 Para a avaliação da extensão da diagênese nas amostras ósseas

As perdas e adições que podem afetar tanto a estrutura molecular de tecidos dentários quanto a ambos componentes do tecido ósseo, podem ser detectadas por técnicas que já são amplamente utilizadas em Arqueologia, e que envolvem espectroscopias vibracionais, como a Raman e a no infravermelho, mais especificamente, e/ou pelas que envolvem a Difração de Raio-X – além de outras

técnicas não tão amplamente utilizadas⁴¹ como o Espalhamento/A dispersão de Raio-X de baixo ângulo e a microscopia eletrônica de transmissão acompanhada de difração eletrônica de área selecionada (PATE; HUTTON; NORRISH, 1989; BERNA; MATTHEWS; WEINER, 2004; ZAZZO et al., 2012; SUI et al., 2013).

4.2.1 Difração de Raio-X (DRX)

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

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

A Difração de Raio-X é uma técnica utilizada para determinar o arranjo dos átomos em sólidos (STUART, 2007). A mesma tem sido empregada com frequência no ofício arqueológico por ser a técnica mais barata e mais confiável para a identificação de fases cristalinas – minerais – presentes tanto em materiais da natureza, como ossos, quanto criados pelo homem, como metais, cerâmica, solos, pedras de construção, pigmentos, gesso etc. (SCHOENINGER et al., 1989; BALME; PATERSON, 2006; PIJOAN et al., 2007; WESS et al., 2007; PIGA et al., 2009; ARTIOLI, 2010; ROGERS et al., 2010).

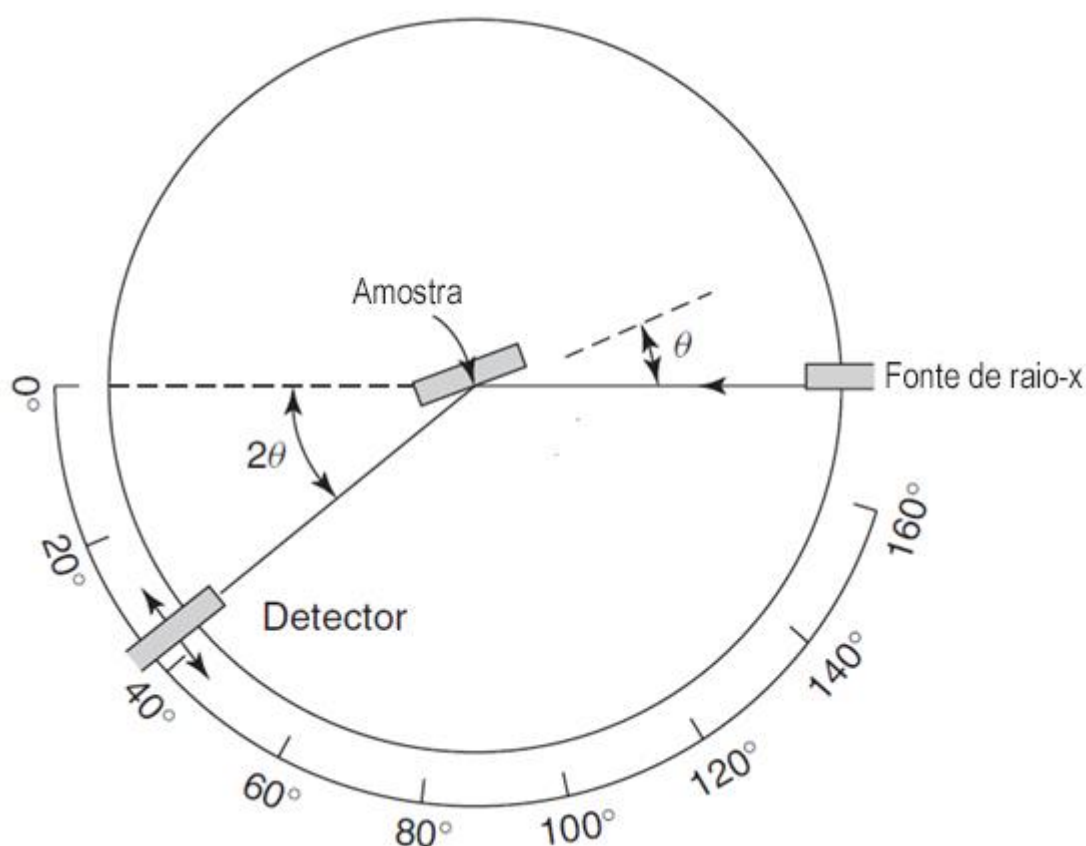
Os fundamentos da técnica baseiam-se na constatação de que os comprimentos de onda de raios-X são aproximadamente iguais à distância entre os átomos em sólidos cristalinos. Na Difração de Raio-X tal constatação é explorada e picos de difração de radiação com intensidades variáveis são produzidos quando um

⁴¹ A verificação da concentração de elementos traços, principalmente o estrôncio (Sr), em amostras arqueológicas de ossos e dentes, também tem sido empregada como um meio de avaliação da extensão da diagênese, assim como métodos mais tradicionais de microscopias e de verificação da porosidade de ossos (BROWN; BROWN, 2011; SCHARLOTTA; GORIUNOVA; WEBER, 2013; REYNARD; BALTER, 2014; GALLELLO et al., 2015).

feixe de raios-X atinge um sólido cristalino. Tal mecanismo permite então que padrões de difração – que são característicos de cada material – sejam definidos, e ao compará-los com um banco de dados de padrões de difração de Raio-X⁴², o material possa ser identificado. (STUART, 2007).

A metodologia mais utilizada de Difração de Raio-X é o que envolve a trituração da amostra. Neste método de difracção, um feixe de raios-X monocromático é incidido sobre uma amostra em pó espalhada sobre um suporte que pode ser rotacionado. As intensidades dos feixes difratados são registrados por um detector montado sobre um mecanismo que também pode ser rotacionado. É então obtido o padrão difração do material em estudo para a posterior identificação dos componentes de tal amostra cristalina (STUART, 2007). Um esquema de um difratômetro é ilustrado abaixo (Figura 24).

Figura 24 – Esquema de difratômetro de Raio-X

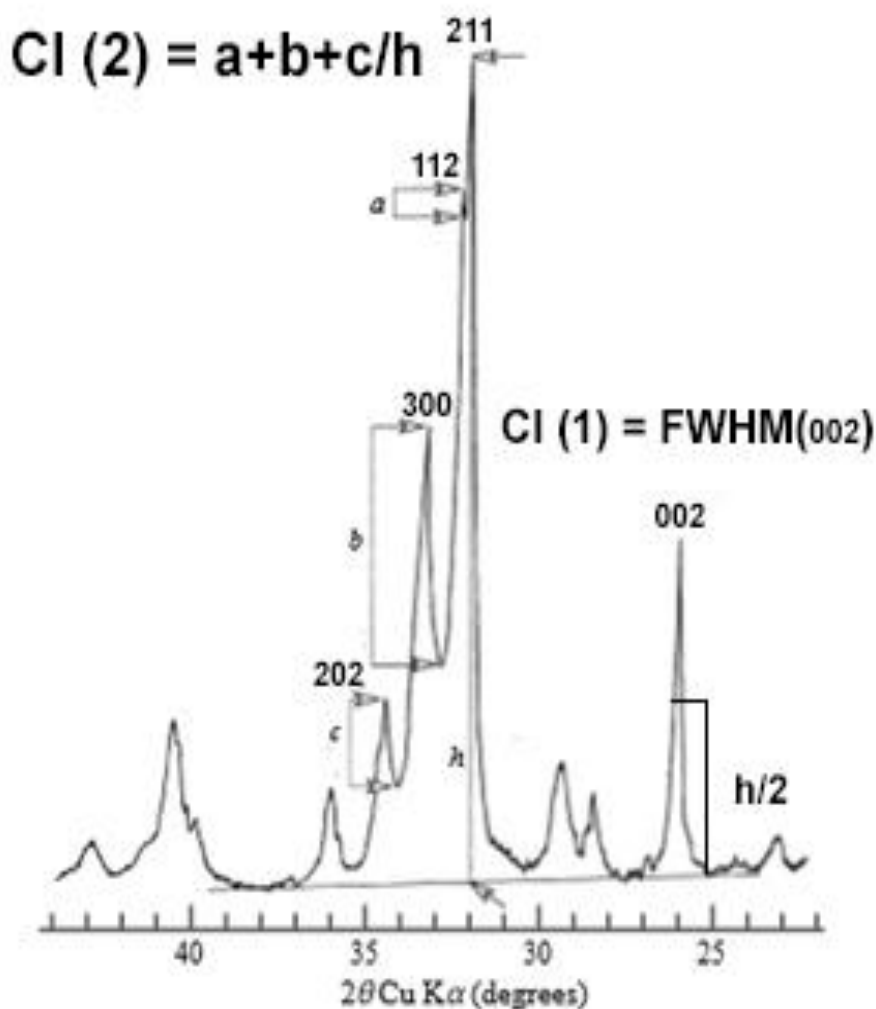


Fonte: adaptada de STUART (2007, p. 231).

⁴² Disponibilizada pela JCPDS (*Joint Committee of Powder Diffraction Standards*, Comitê Misto de Padrões de Difração em Pó, em tradução livre).

Alterações diagenéticas ocorridas no componente mineral de ossos arqueológicos podem então ser avaliadas inicialmente ao se analisar o pico de difração (002) de uma determinada amostra submetida à Difração de Raio-X. Ao se calcular a Largura à Meia Altura (FWHM, *full width at half maximum*) de tal pico, o C.I. é por sua vez determinado. No entanto, outros picos de difração de uma mesma amostra podem ser utilizados para o cálculo do C.I. (REICHE; VIGNAUD; MENU, 2002; ABDEL-MAKSoud, 2010). Uma segunda forma de medição consiste no somatório dos valores da altura dos outros três picos de difração de apatita, (112), (300) e (202), e dividir tal resultado pelo valor da altura do pico (211) (Figura 25) (HEDGES; MILLARD; PIKE, 1995; REICHE; VIGNAUD; MENU, 2002):

Figura 25 – Exemplo de Difração de Raio-X realizada em osso humano, com destaque para os picos utilizados para as diferentes formas de se calcular o C.I.

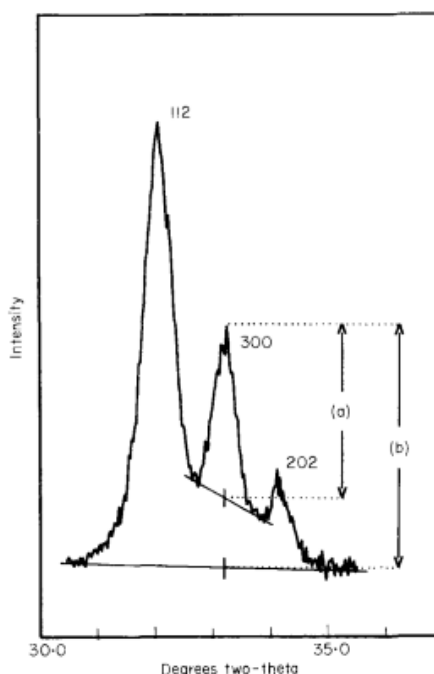


Fonte: adaptada de PERSON et al. (1995, p. 214).

Há ainda uma terceira forma de cálculo do C.I. que foi proposta por Bartsiokas e Middleton (1992) e obedece a fórmula abaixo de acordo com as alturas obtidas para o pico (300) seguindo os procedimentos ilustrados na Figura 26:

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

Figura 26 – Formas de medir o pico (300) para o cálculo do C.I. proposto por Bartsiokas e Middleton (1992)



Fonte: adaptada de BARTSIOKAS e MIDDLETON (1992, p. 68).

4.2.2 Espectroscopias vibracionais: no infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) e Raman

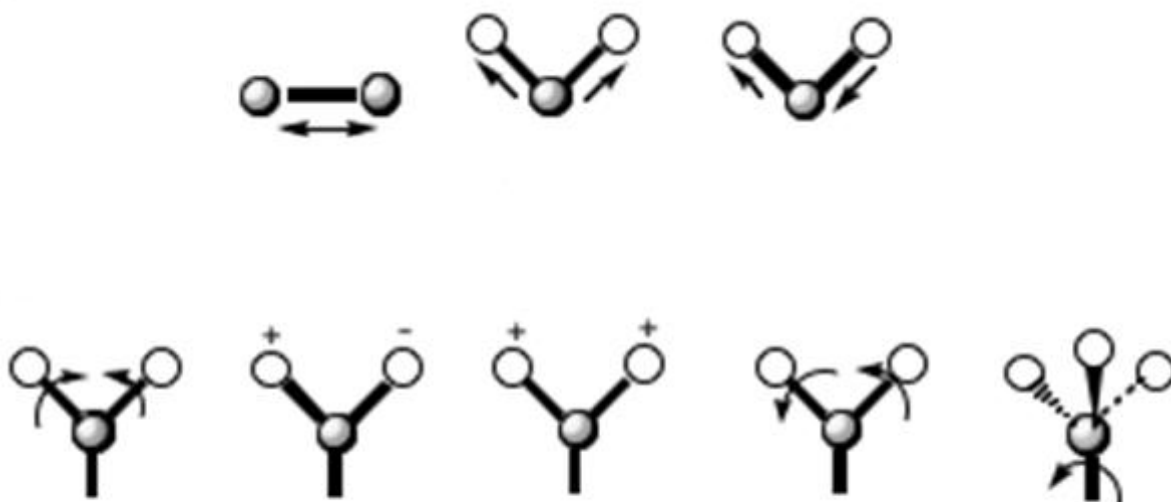
A espectroscopia no FTIR (*Fourier Transform Infrared*) é a técnica mais comumente utilizada em Arqueologia para o estudo da diagênese de ossos e dentes (SUROVELL; STINER, 2001; THOMPSON; GAUTHIER; ISLAM, 2009).

Tal espectroscopia, como o próprio nome já denuncia, analisa a interação da radiação infravermelha – região do espectro eletromagnético não ionizante – com a matéria. Nas espectroscopias no infravermelho as grandezas utilizadas para representar a radiação é o “número de onda” que, por sua vez, é apresentado na unidade de cm^{-1} . A região do infravermelho no espectro eletromagnético corresponde ao intervalo de número de onda entre 12800 e 10 cm^{-1} , sendo grande parte da sub-

região do infravermelho médio, região entre os números de onda de 4000 a 400 cm^{-1} , mais precisamente o intervalo entre 4000 e 560 cm^{-1} , de maior interesse para os estudos da diagênese de ossos, uma vez que é onde se dão as interações associadas aos radicais – moléculas – orgânicos e inorgânicos dos mesmos (THOMPSON; GAUTHIER; ISLAM, 2009; BENETTI, 2014).

Em uma espectroscopia no FTIR, que é considerada uma técnica semi-quantitativa, utiliza-se a radiação infravermelha para determinar em qual comprimento de onda em particular uma fração incidente da mesma é absorvida pela matéria⁴³. Tal fenômeno possibilita a caracterização dos modos vibracionais das ligações atômicas dentro de uma molécula (Figura 27) (BEASLEY et al., 2014).

Figura 27 – Exemplos de modos vibracionais



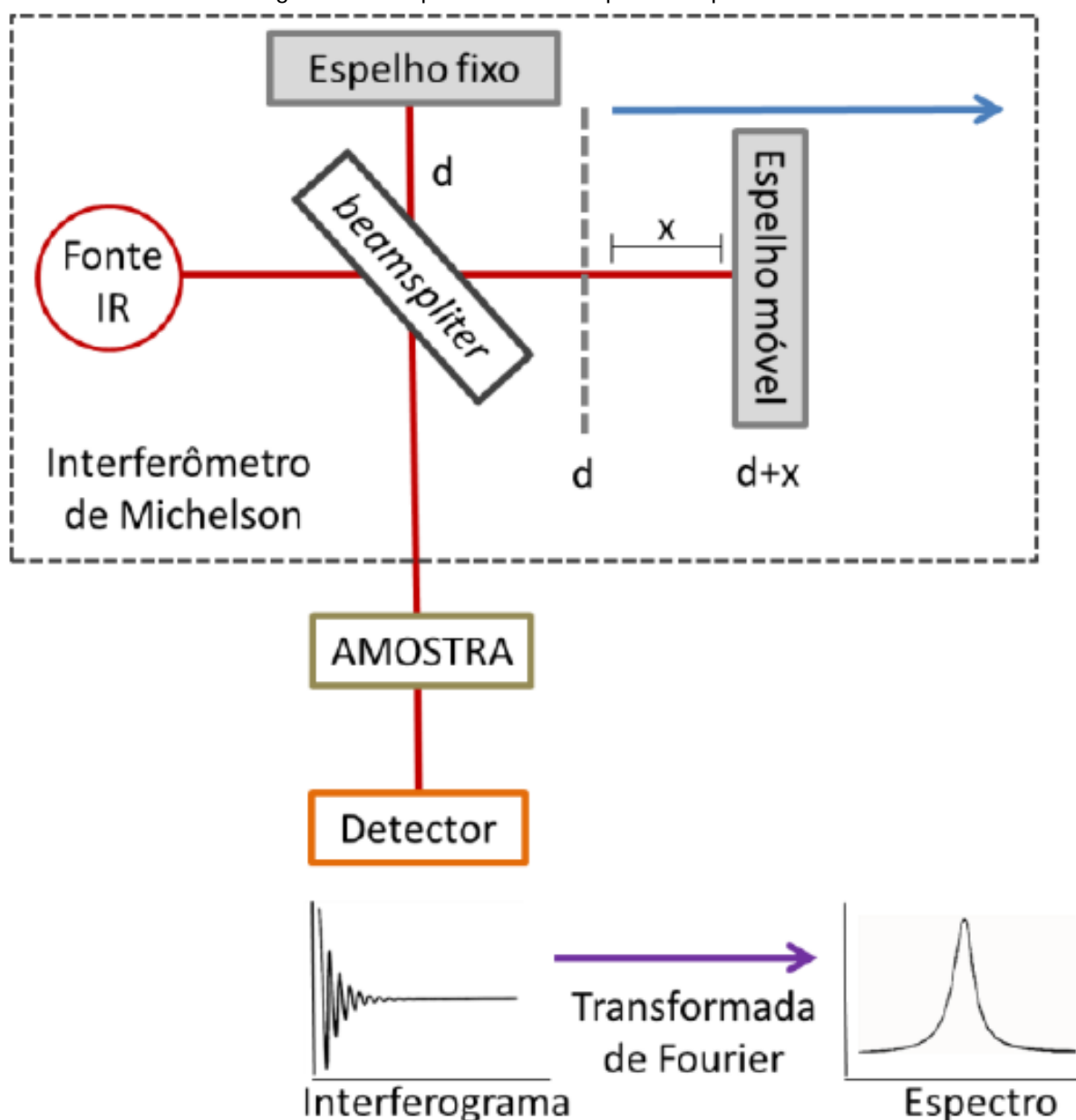
Fonte: adaptado do site Columbia University. EXPERIMENT 7 – IR spectroscopy. Intensive Seminars in Modern Chemistry, Nova Iorque, 2007. <http://www.columbia.edu/cu/chemistry/ugrad/hssp/EXP_7.html>. Acesso em: 01 Jul. 2015.

As moléculas de um determinado material estão em constante vibração, e cada material possui uma frequência de vibração natural, o que possibilita, então, a identificação das moléculas presentes no mesmo, uma vez que é a estrutura molecular do material que determina quais comprimentos de onda serão absorvidos (SUROVELL; STINER, 2001; BENETTI, 2014).

⁴³ Para uma molécula apresentar absorções de radiação infravermelha a mesma deve possuir uma característica específica: um momento de dipolo elétrico da molécula deve se alterar durante a vibração (STUART, 2007).

Para tal identificação, é empregado um algoritmo matemático, a Transformada de Fourier, que possibilita a geração de espectros que caracterizam as vibrações das ligações moleculares enquanto estas últimas absorvem radiação infravermelha (Figura 28) (BEASLEY, 2014; THOMPSON; GAUTHIER; ISLAM, 2009).

Figura 28 – Esquema de uma espectroscopia no FTIR



Fonte: adaptada de BENETTI (2014, p. 21).

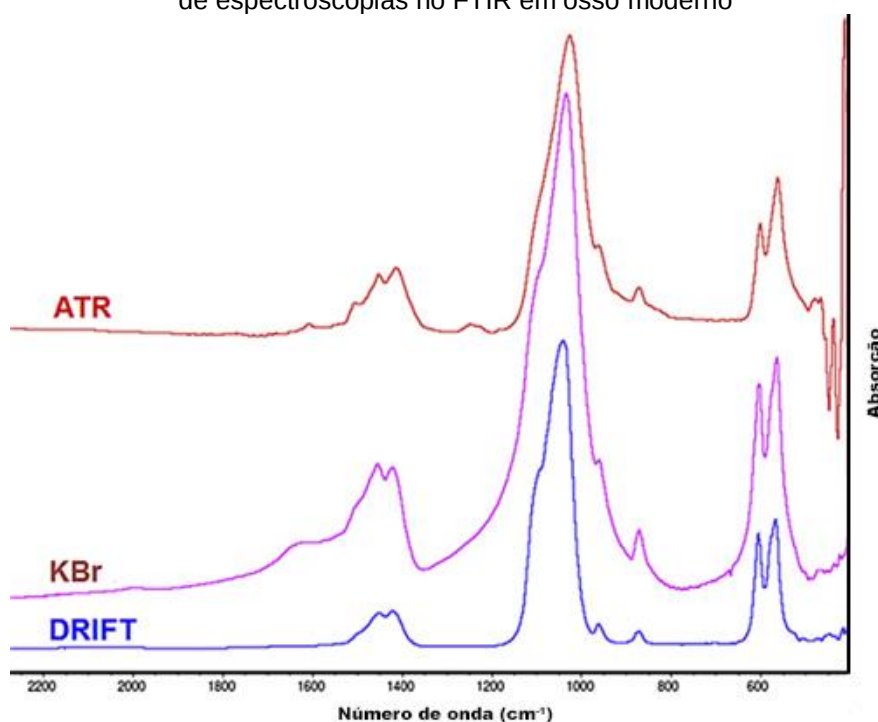
Tal geração de espectros possibilita, por fim, a análise das estruturas moleculares de materiais como o colágeno e a HAp, por exemplo (BEASLEY, 2014).

A quantidade relativa de luz absorvida, dentro de uma variada gama de comprimentos de onda de infravermelhos, conseqüentemente, faz com que seja

possível detectar alterações diagenéticas na estrutura de ossos em um nível molecular, as quais podem ser medidas semi-quantitativamente por meio das concentrações relativas dos grupos ativos de infravermelho utilizando como base a altura dos picos ou as proporções das áreas dos picos presentes nos espectros gerados. As principais bandas – picos – de absorção desses materiais podem ser atribuídas aos radicais PO_4 , CO_3 , OH e aos grupos de H_2O (SUROVELL; STINER, 2001).

Nos equipamentos que realizam espectroscopias de infravermelho, os espectros podem ser gerados por diferentes métodos (Figura 29). São eles: a transmissão (onde são preparadas pastilhas (*pellet*) de amostras do material a ser analisado misturado com brometo de potássio, KBr), a reflexão, a reflexão total atenuada (ATR, *Attenuated Total Reflection*), a reflexão difusa (DRIFT, *Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform*) e/ou a radiação sincrotrônica (SR, *Synchrotron Radiation-based*), além dos métodos associados à microscopia (GARVIE-LOK; VARNEY; KATZENBERG, 2004; GREENE et al., 2004; LEBON et al., 2011; FERNANDES; NADOU; GROOTES, 2012; HOLLUND et al., 2012; BENETTI, 2014).

Figura 29 – Comparação de exemplos de espectros gerados utilizando três dos métodos disponíveis de espectroscopias no FTIR em osso moderno



Fonte: adaptada de BEASLEY et al. (2014, p. 17).

Como é possível observar acima, todos os espectros apresentam picos mais proeminentes nas bandas – regiões espectrais – em torno de 560, 600, 870, 1030, 1415 e 1455 cm^{-1} . Enquanto que os espectros gerados no emprego dos métodos de pastilhas de KBr e ATR apresentam leves picos nas bandas a partir de 1240 até em torno de 1650 cm^{-1} . Os primeiros picos apresentados, de 560 até 1455 cm^{-1} , seriam referentes à detecção do componente inorgânico do osso, já os outros picos, 1240, 1550 e 1637/1650 cm^{-1} , seriam referentes à presença de colágeno na mesma amostra e recebem respectivamente os nomes de bandas de Amida III, II e I (NIELSEN-MARSH; HEDGES, 2000; BUTLER; DAWSON, 2013; FARIAS, 2013; BEASLEY, 2014).

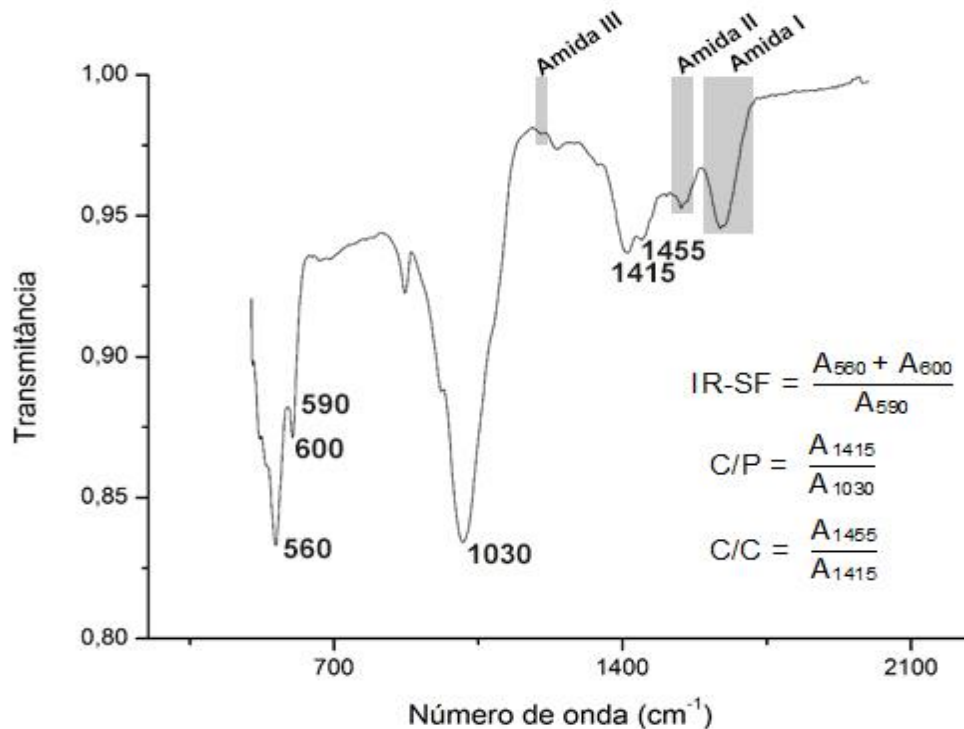
Dos métodos citados, o ATR tem sido ultimamente o mais empregado por requerer pouco preparo da amostra, principalmente quando comparado ao método das pastilhas de KBr que por sua vez era tradicionalmente o método mais utilizado até o advento da ATR (BENETTI, 2014).

A partir dos valores das alturas dos picos apontados anteriormente, é possível utilizá-los para mensurar outros valores como o do IR-SF (*infrared splitting factor*), espécie de C.I. para a espectroscopia no FTIR, e das relações C/C (Carbonila-carbonato) e C/P (Carbonato-fosfato) (ROBERTS et al., 2002; SZOSTEK, 2009; FARIAS, 2013).

O cálculo da relação C/P é especialmente importante para o estudo da diagênese do componente inorgânico ósseo uma vez que diz respeito à presença de radicais de carbonatos (CO_3) e fosfatos (PO_4) na amostra analisada, lembrando que a HAp é um fosfato de cálcio e no osso ela se apresenta carbonatada (BEASLEY, 2014). Já a relação C/C deve ser inversamente proporcional ao C.I./IR-SF, uma vez que supostamente trata-se da razão entre a quantidade de matéria orgânica pela de inorgânica presente na amostra (THOMPSON; GAUTHIER; ISLAM, 2009).

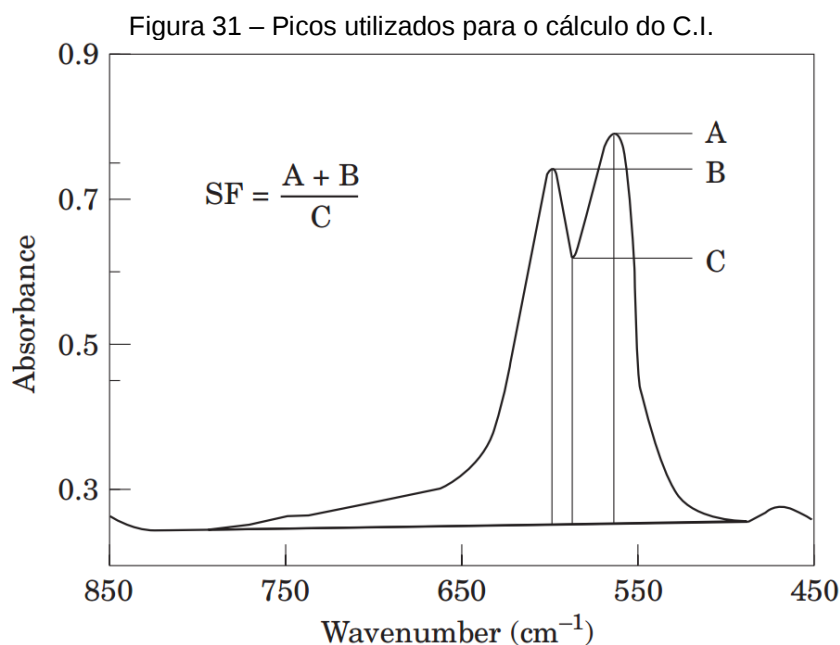
Além destes índices a espectroscopia no FTIR é capaz também de fornecer uma indicação visual que ajuda na avaliação da persistência ou não do colágeno ósseo. Tal indicação é a proeminência ou não do já citado pico Amida I, localizado na região em torno de 1637/1655 cm^{-1} (Figura 30).

Figura 30 – Exemplo de espectro de osso com destaque para os picos e as fórmulas utilizadas para a obtenção do C.I. e do valor das relações C/P e C/C



Fonte: elaborada pelo autor (2016).

IR-SF, pode ser calculado somando os valores das alturas dos dois picos 560 e 600 cm^{-1} , aproximadamente, e dividindo tal soma pelo valor da banda – nesse caso um “vale” – de absorção em torno de 590 cm^{-1} (Figura 31) (HOLLUND et al., 2012):



Fonte: adaptada de SUROVELL e STINER (2001, p. 634).

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

Já o valor da relação C/P pode ser obtido mediante a simples divisão do valor de um pico de carbonato pelo valor de um de fosfato. Dentre os picos anteriormente citados, há dois relativos ao carbonato (em torno de 870, 1415 e 1455 cm^{-1}) e três ao fosfato (560, 600 e 1030 cm^{-1}) (BEASLEY et al., 2014). Como somente é necessário utilizar um dos picos relativos a cada radical, geralmente para a divisão têm sido usados os valores das alturas dos picos abaixo (GARVIE-LOK; VARNEY; KATZENBERG, 2004; HOLLUND et al., 2012):

O valor da relação C/P em ossos modernos tende a ser entre 0,31 e 0,65, enquanto em ossos arqueológicos que sofreram alterações diagenéticas tal valor tende a ser menor ou maior do que o intervalo de valores definido para ossos modernos (THOMPSON; GAUTHIER; ISLAM, 2009).

Já o valor da relação C/C pode ser obtido mediante a simples divisão do valor de um pico de carbonato pelo valor de um de carbonila (CO). Geralmente para a divisão têm sido usados os valores das alturas dos picos abaixo:

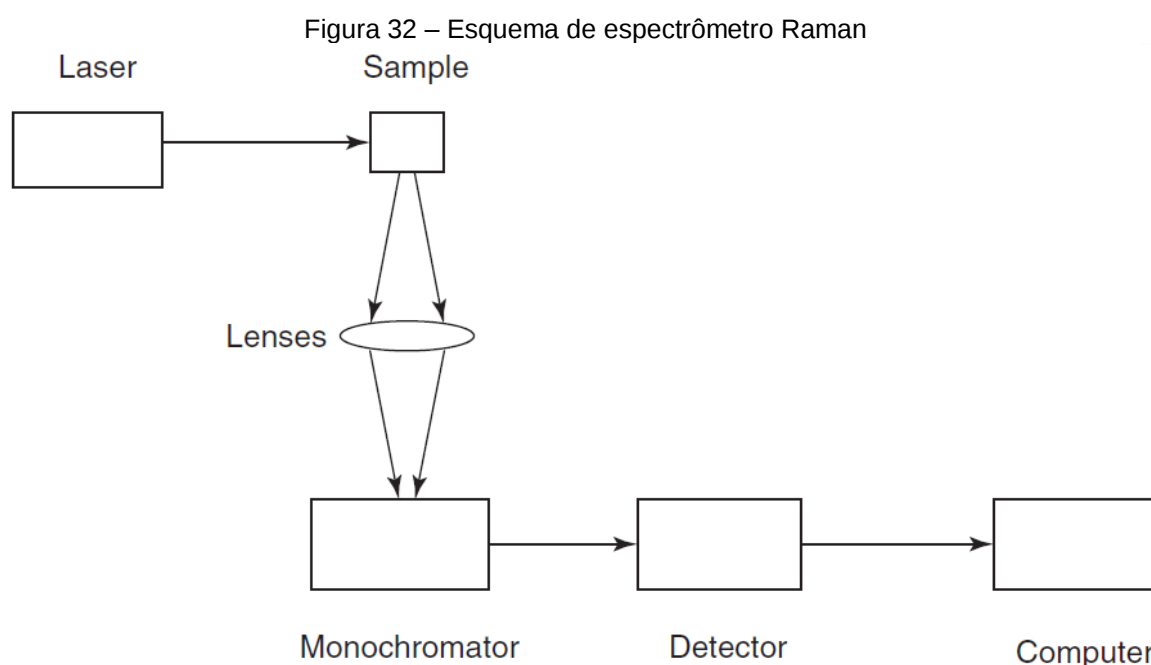
Por ser inversamente proporcional ao valor do C.I./IR-SF, o valor da relação C/C em ossos modernos tende a ser sempre maior do que em ossos arqueológicos, ou seja, quanto mais alterado diageneticamente estiver um osso, menor será esse valor. (THOMPSON; GAUTHIER; ISLAM, 2009).

O emprego de uma outra espectroscopia vibracional – que é a espectroscopia Raman –, também pode fornecer ao arqueólogo valiosas informações quanto à persistência de ambos componentes de uma amostra de osso arqueológico, em especial o orgânico.

A espectroscopia Raman é uma técnica considerada não destrutiva, não invasiva e de nenhum contato com a amostra, geralmente utilizada em Arqueologia para análise de moléculas e íons de minerais presentes em amostras ósseas. Assim como na espectroscopia no FTIR, pouca ou nenhuma preparação da amostra para análise é necessária, além disso, um espectro Raman de uma amostra óssea é igual a um espectro FTIR de igual origem, inclusive apresentando os mesmos picos

relativos aos componentes inorgânico (picos de carbonatos e fosfatos) e orgânico (carbonilas) do osso (HALCROW et al., 2014).

Os fundamentos básicos da técnica também são muito parecidos aos da espectroscopia no FTIR, a diferença é que na espectroscopia Raman a amostra é irradiada com um poderoso feixe de laser de radiação visível ou monocromática, quase no infravermelho ou no ultravioleta, em vez da própria radiação infravermelho (SKOOG; HOLLER; CROUCH, 2007). Além disso, em vez da absorção de radiação, na espectroscopia Raman é o espalhamento/a dispersão de fótons resultantes da aplicação que “retornam”, então, informações sobre os modos vibracionais da amostra. Estes últimos dados podem, por fim, ser utilizados para quantificar os componentes da amostra (STUART, 2007; HALCROW et al., 2014). Um esquema de um espectrômetro é ilustrado abaixo (Figura 32).



Fonte: adaptada de STUART (2007, p. 137).

Nos últimos anos, algumas pesquisas têm avaliado se a espectroscopia Raman pode ser utilizada como uma técnica rápida e não destrutiva para aferir a preservação do colágeno ósseo em amostras arqueológicas. France e seus colaboradores (2014) propuseram o cálculo de um índice para se aferir a preservação ou não do colágeno ósseo a partir de um espectro Raman. Para estes autores caso a razão entre as alturas dos picos das bandas 960 cm^{-1} e 1636 cm^{-1} no espectro de uma determinada

amostra óssea resultar em um valor menor do que 19,4, pode se considerar que o colágeno presente na mesma encontra-se bem preservado.

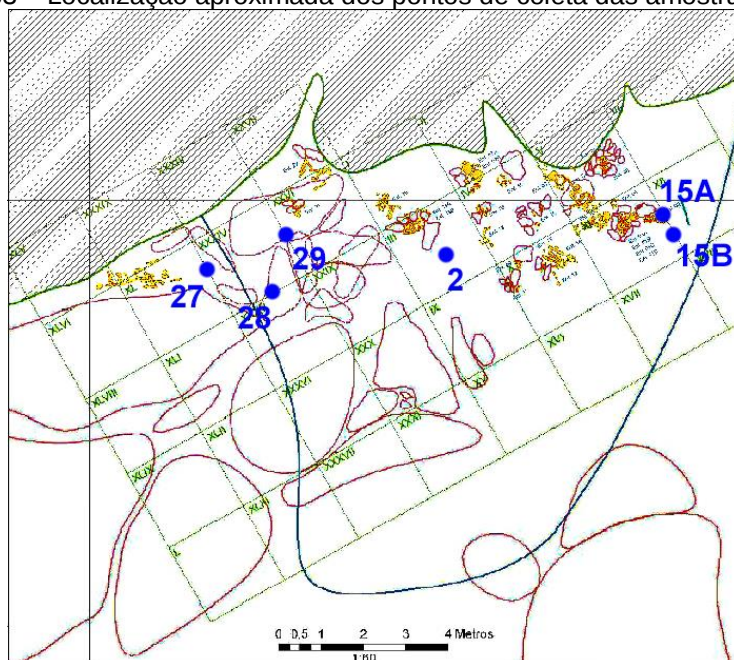
4.2.3 Procedimentos adotados para a avaliação

Para a avaliação da extensão da diagênese nos ossos e dos indivíduos exumados no Sítio Arqueológico Pedra do Alexandre foram empregadas duas das técnicas apresentadas acima, a espectroscopia no FTIR-ATR e a DRX. Como as espectroscopias vibracionais apresentam resultados muito semelhantes, optou-se por utilizar somente uma das duas. Aliada à DRX, a destrutiva FTIR-ATR foi escolhida em detrimento da não destrutiva Raman por dois motivos:

- a) Para se gerar uma maior combinação de índices que aferem a extensão da diagênese óssea – três modos de se calcular o C.I. na DRX, mais o IR-SF e as relações C/P e C/C no FTIR-ATR; e
- b) As amostras invariavelmente já seriam trituradas para a DRX;

Seis amostras ósseas dos sepultamentos 2, 15-A, 15-B, 27, 28 e 29 foram então pulverizadas e avaliadas. Segundo dados das etiquetas, a amostra 2 foi coletada entre os setores XI e XII, a 15A e a 15B no setor III e a 27, a 28 e a 29, entre os setores XXXIV e adjacentes (I e XL) (FIGURA 33).

Figura 33 – Localização aproximada dos pontos de coleta das amostras ósseas



Fonte: elaborada pelo autor (2016).

4.2.3.1 FTIR-ATR

As seis amostras foram analisadas no espectrômetro FTIR da marca Bruker modelo Tensor 27 (Figura 34), presente no Departamento de Engenharia Química - DEQ da UFPE.

Figura 34 – Espectrômetro FTIR Bruker modelo tensor 27

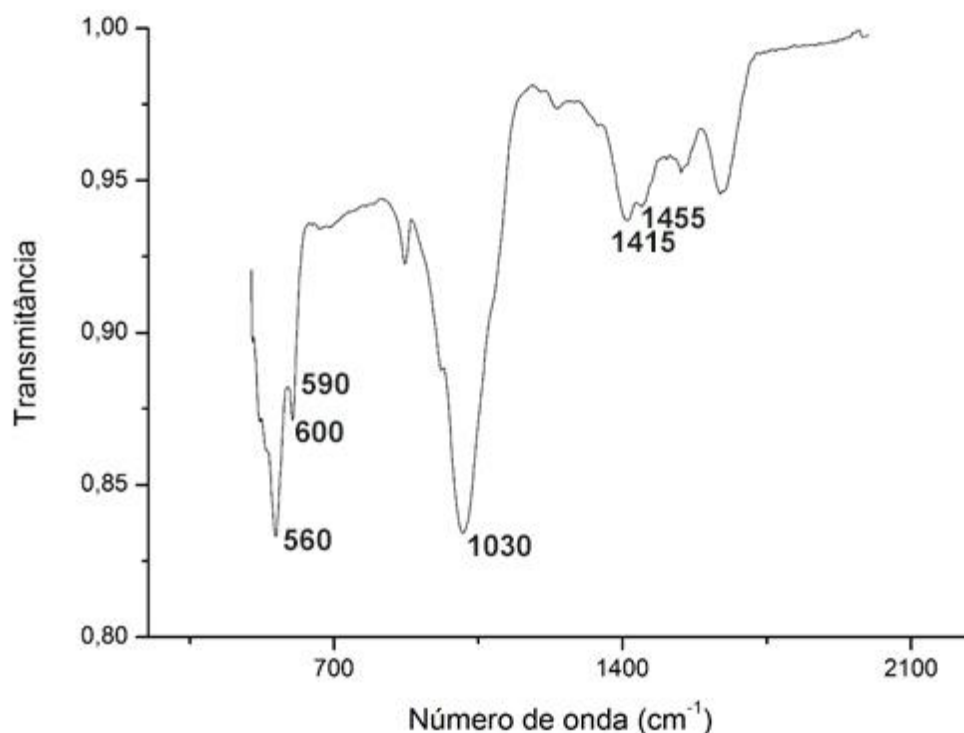


Fonte: adaptada de MIRANDA (2016, p. 54).

As intensidades dos picos dos espectros FTIR também foram medidas com auxílio do *software* OriginPro versão 8.5, o que possibilitou os cálculos do IR-SF e das relações C/P e C/C.

A avaliação da extensão da diagênese aqui se deu ao comparar os valores de tais índices obtidos nas amostras arqueológicas com os mesmos obtidos em uma amostra de osso humano moderno cedida pelo Departamento de Anatomia da UFPE e submetida aos mesmos procedimentos (MUTZENBERG et al., 2016) (Figura 35). Os valores dos picos e do vale utilizados para os cálculos do IR-SF e das relações C/P e C/C e os respectivos valores calculados destes últimos podem ser observados na Tabela 5.

Figura 35 – Espectro FTIR-ATR de amostra de osso humano moderno



Fonte: adaptada de MUTZENBERG et al., (2016, p. 177).

Tabela 5 – Valores das alturas dos picos e do vale em 590, do IR-SF e das relações C/P e C/C da amostra de osso humano moderno

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

Fonte: elaborada pelo autor (2016).

4.2.3.2 DRX

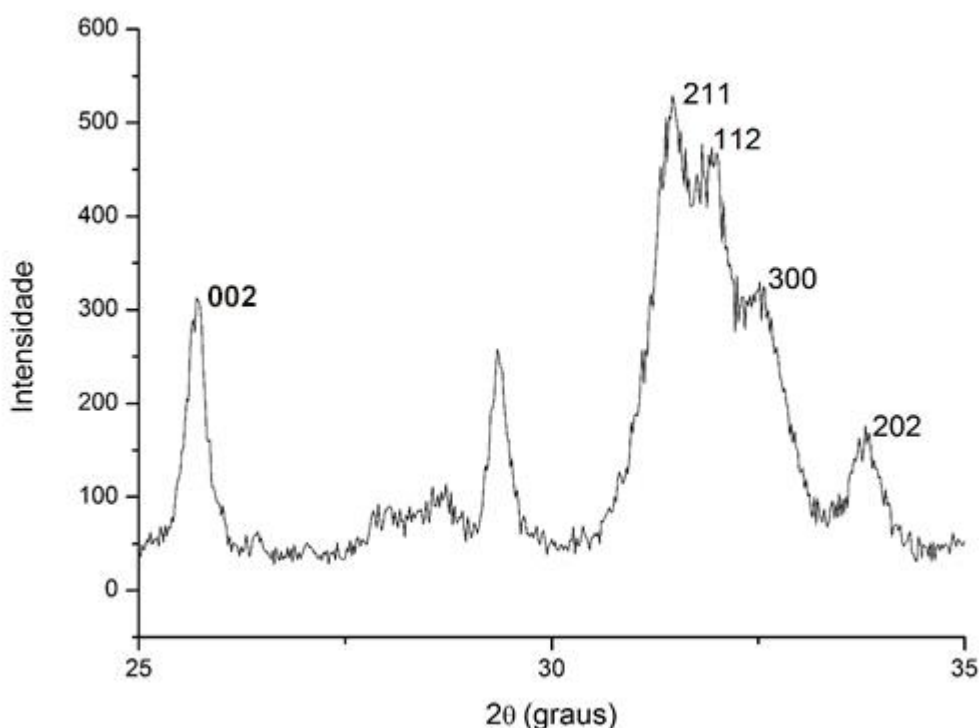
Das seis amostras anteriormente pulverizadas para a espectroscopia no FTIR, cinco foram submetidas ao equipamento de DRX presente no DEN. Para esta análise optou-se por enviar somente uma das amostras do sepultamento 15, aquela proveniente do indivíduo 15-B.

As intensidades dos picos dos espectros de DRX também foram medidas com auxílio do *software* OriginPro versão 8.5, o que tornou possível o cálculo do C.I. nos três modos citados no tópico 4.2.1.

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

aos procedimentos da DRX (Figura 36). Os valores dos picos utilizados para os cálculos do C.I. e os respectivos valores calculados deste último podem ser observados na “Tabela 6”.

Figura 36 – Destaque do difratograma da amostra de osso humano moderno



Fonte: adaptada de MUTZENBERG et al., (2016, p. 175).

Tabela 6 – Valores das alturas dos picos e do C.I. da amostra de osso humano moderno

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

Fonte: elaborada pelo autor (2016).

4.3 Para a determinação do pH e da composição do solo

Para a determinação do pH do solo do Sítio Arqueológico Pedra do Alexandre, uma análise sedimentar foi necessária. Pequenas quantidades – 10g – de 6 amostras sedimentares associados aos sepultamentos foram submetidas a um pHmetro. Para a medição foram produzidas soluções neutras com as amostras saturadas em água⁴⁴,

⁴⁴ Em outros estudos semelhantes foi utilizado o cloreto de cálcio, CaCl₂ (LAGE et al., 2006; LAGE et al., 2007)

Tabela 7 – Escala de classificação do pH sedimentar disponibilizado pelo NRCS-USDA

Intervalo de pH	Classificação
3,5 - 4,4	Extremamente ácido
4,5 - 5,0	Muito fortemente ácido
5,1 - 5,5	Fortemente ácido
5,6 - 6,0	Moderadamente ácido
6,1 - 6,5	Levemente ácido
6,6 - 7,3	Neutro
7,4 - 7,8	Levemente alcalino
7,9 - 8,4	Moderadamente alcalino
8,5 - 9,0	Fortemente alcalino

Fonte: adaptada de documento publicado no ano de 1998 e disponibilizado no próprio *site* do NRCS-USDA: <http://www.nrcs.usda.gov/Internet/FSE_DOCUMENTS/nrcs142p2_052208.pdf>. Acesso em: 03 Fev. 2016.

A fim de se possibilitar a identificação de suas respectivas composições mineralógicas, das 6 amostras sedimentares aqui utilizadas, 3 amostras – 555, 1389 e 4432, uma de cada setor – foram analisadas também por meio do equipamento de DRX presente no DEN. Os difratogramas resultantes foram, por fim, processados com o auxílio do *software* Match!.

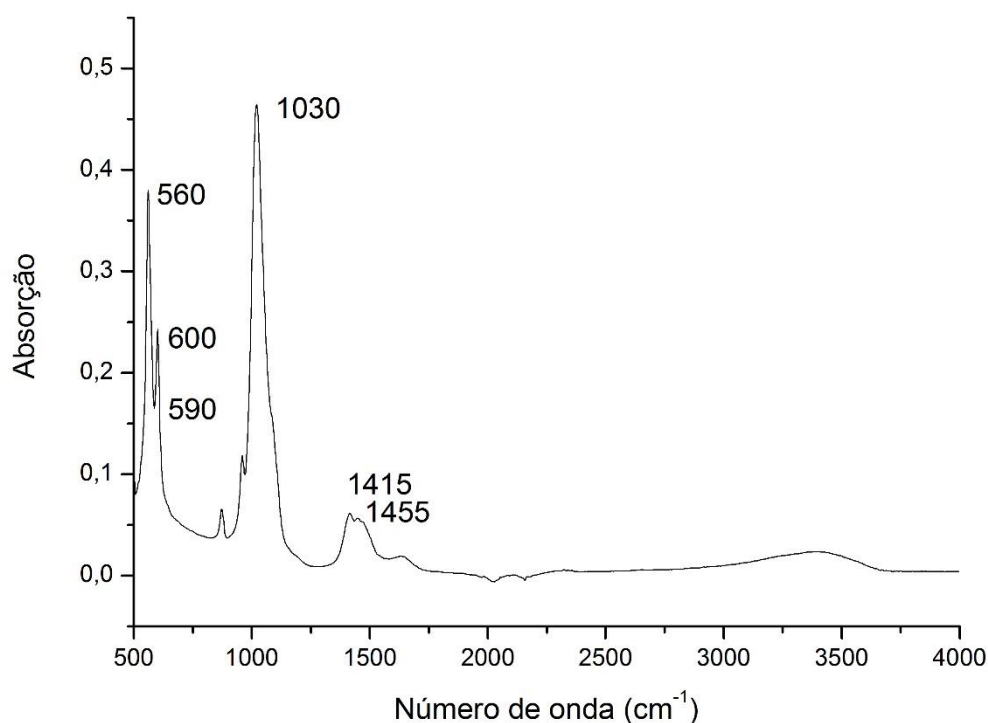
5 RESULTADOS

5.1 Índices diagenéticos

5.1.1 FTIR-ATR

A partir das espectroscopias foi possível obter então o espectro característico para ossos em todas as amostras (Figuras 38-43). Considerando a relação sinal-ruído, os picos apresentaram-se em sua maioria bem definidos, as exceções seriam alguns picos da amostra 27, o que, no entanto, não interferiu em suas medições, como poderá ser observado adiante (Tabelas 8-13).

Figura 38 – Espectro FTIR da amostra óssea 2



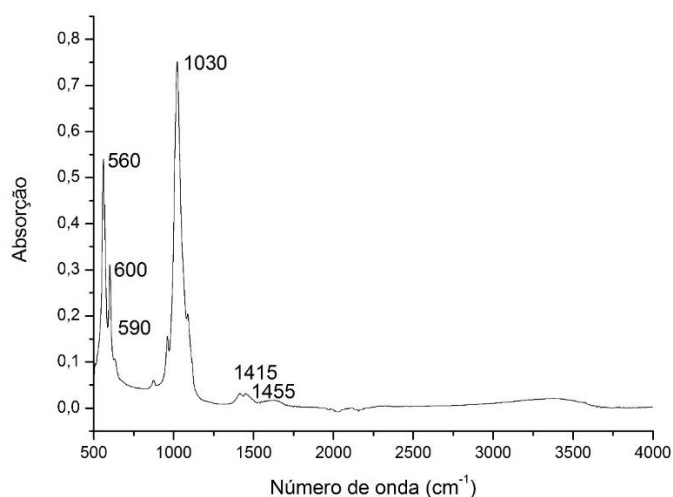
Fonte: elaborada pelo autor (2016).

Tabela 8 – Valores das alturas dos picos e do vale em 590, do IR-SF e das relações C/P e C/C da amostra óssea 2

560	590	600	1030	1415	1455	IR-SF	C/P	C/C
0,30862	0,09840	0,17732	0,44326	0,04898	0,04360	4,93	0,11	0,89

Fonte: elaborada pelo autor (2016).

Figura 39 – Espectro FTIR da amostra óssea 15A



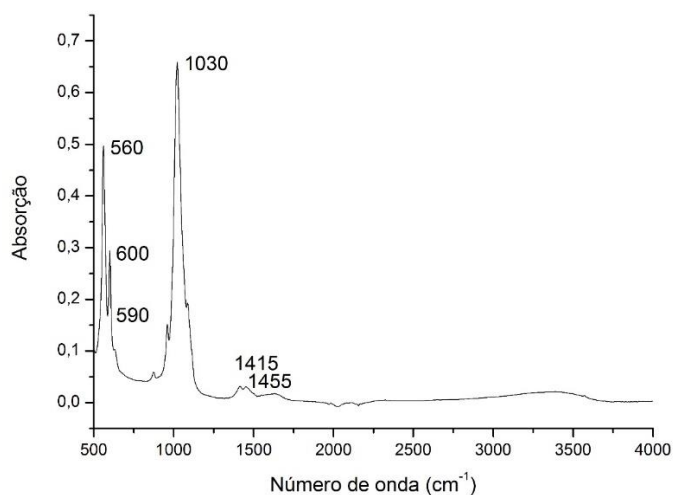
Fonte: elaborada pelo autor (2016).

Tabela 9 – Valores das alturas dos picos e do vale em 590, do IR-SF e das relações C/P e C/C da amostra óssea 15A

560	590	600	1030	1415	1455	IR-SF	C/P	C/C
0,45610	0,9553	0,23669	0,71809	0,02172	0,02139	7,25	0,03	0,98

Fonte: elaborada pelo autor (2016).

Figura 40 – Espectro FTIR da amostra óssea 15B



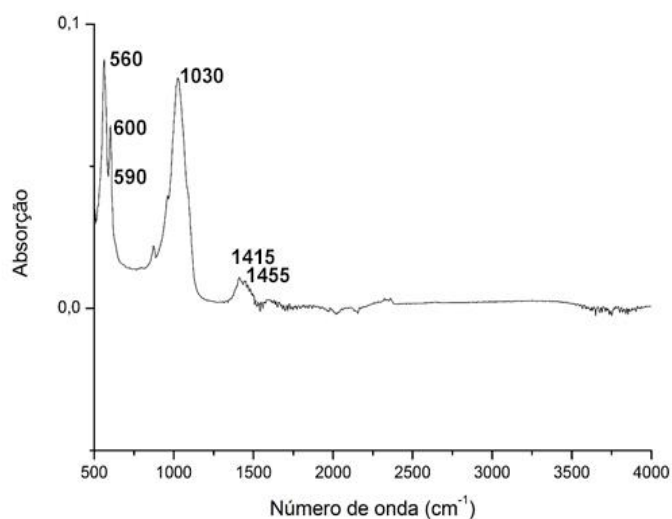
Fonte: elaborada pelo autor (2016).

Tabela 10 – Valores das alturas dos picos e do vale em 590, do IR-SF e das relações C/P e C/C da amostra óssea 15B

560	590	600	1030	1415	1455	IR-SF	C/P	C/C
0,41275	0,08842	0,21916	0,62526	0,02119	0,02094	7,15	0,03	0,98

Fonte: elaborada pelo autor (2016).

Figura 41 – Espectro FTIR da amostra óssea 27



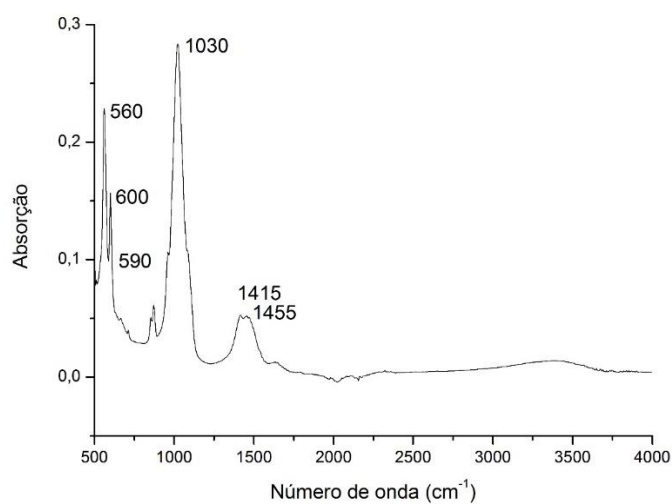
Fonte: elaborada pelo autor (2016).

Tabela 11 – Valores das alturas dos picos e do vale em 590, do IR-SF e das relações C/P e C/C da amostra óssea 27

560	590	600	1030	1415	1455	IR-SF	C/P	C/C
0,06254	0,02371	0,04292	0,07314	0,00996	0,00912	4,44	0,13	0,91

Fonte: elaborada pelo autor (2016).

Figura 42 – Espectro FTIR da amostra óssea 28



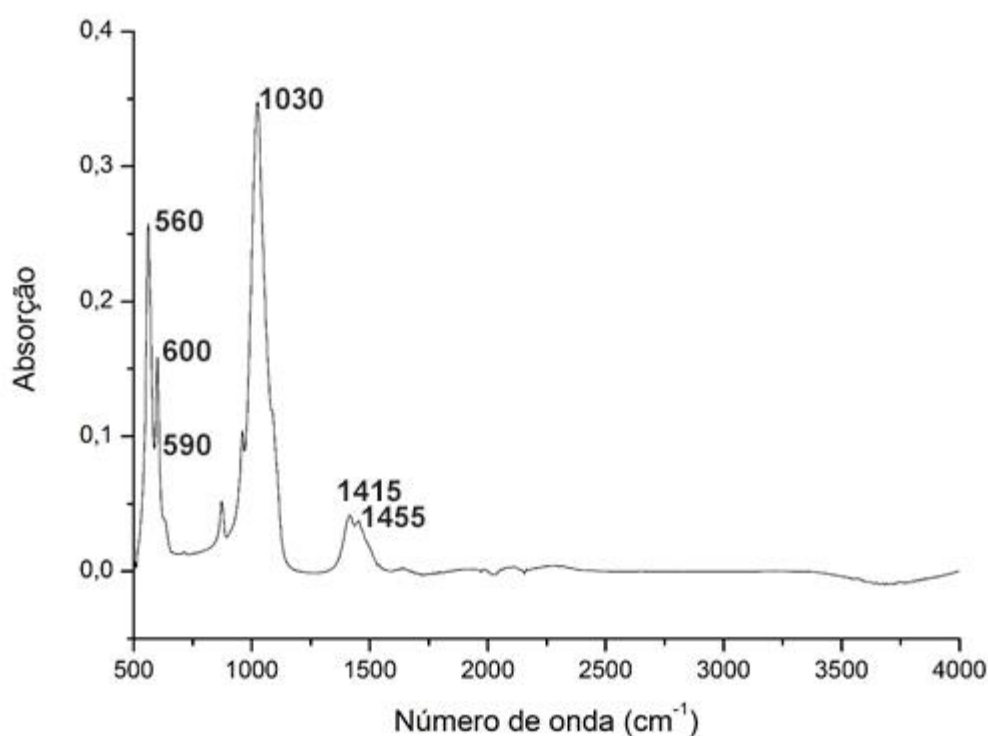
Fonte: elaborada pelo autor (2016).

Tabela 12 – Valores das alturas dos picos e do vale em 590, do IR-SF e das relações C/P e C/C da amostra óssea 28

560	590	600	1030	1415	1455	IR-SF	C/P	C/C
0,15719	0,03540	0,09427	0,25804	0,03812	0,03727	7,10	0,14	0,97

Fonte: elaborada pelo autor (2016).

Figura 43 – Espectro FTIR da amostra óssea 29



Fonte: elaborada pelo autor (2016).

Tabela 13 – Valores das alturas dos picos e do vale em 590, do IR-SF e das relações C/P e C/C da amostra óssea 29

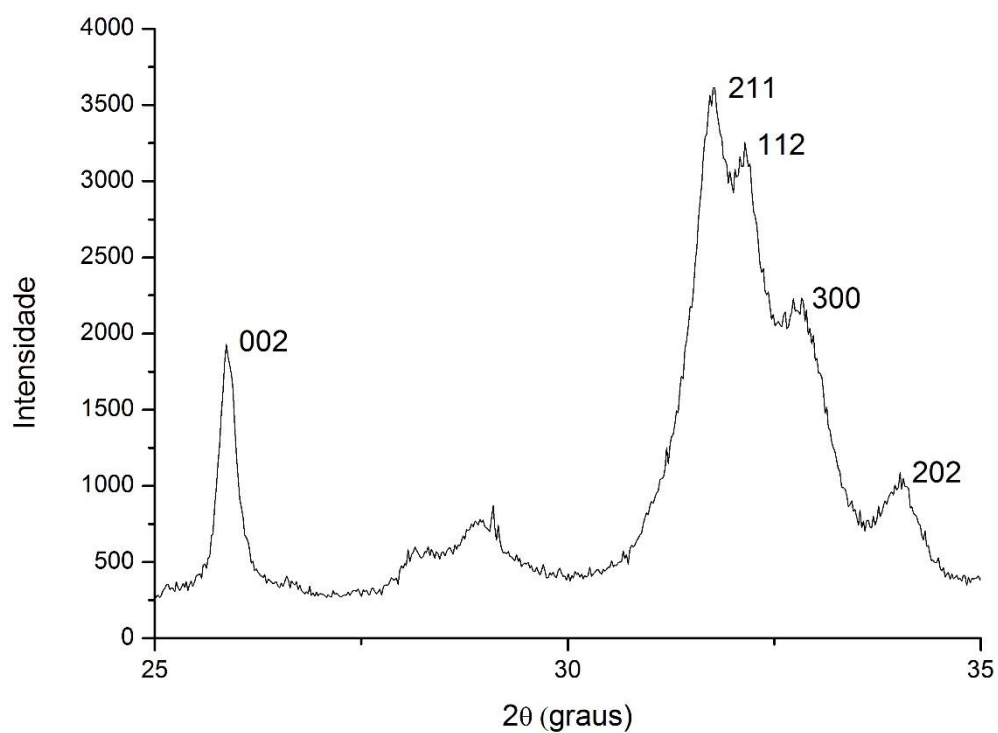
560	590	600	1030	1415	1455	IR-SF	C/P	C/C
0,25133	0,08181	0,14953	0,33198	0,05268	0,03948	4,89	0,15	0,74

Fonte: elaborada pelo autor (2016).

5.1.2 DRX

Como pode ser observado adiante (Figuras 44-48), foi possível a obtenção dos padrões de difração característicos para ossos em todos os difratogramas. Os picos por sua vez apresentaram certo ruído, o que, no entanto, não impossibilitou suas medições (Tabelas 14-18), apesar de dificultar a realização de tal tarefa – somente estão enumerados aqui os picos de interesse para os cálculos do C.I.

Figura 44 – Destaque do difratograma da amostra óssea 2



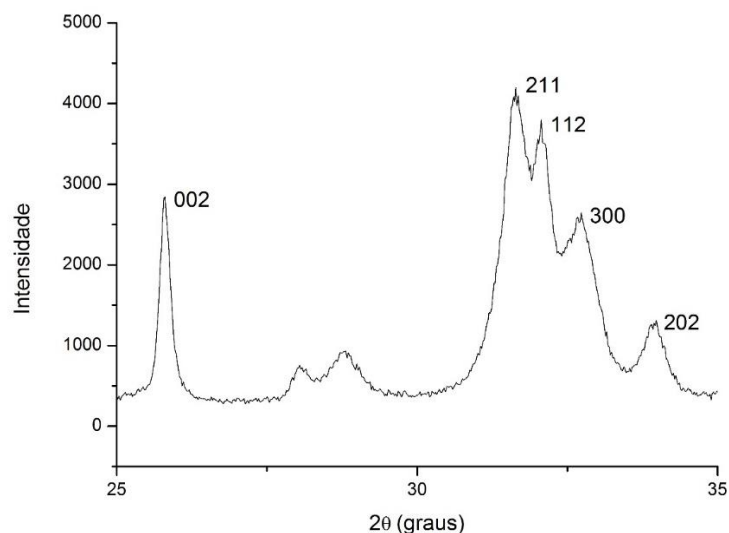
Fonte: elaborada pelo autor (2016).

Tabela 14 – Valores das alturas dos picos e do C.I. da amostra óssea 2

C.I. (FWHM₀₀₂)	211	112	300	202	C.I. (2)	300a	300b	C.I. (3)
0,27	3243	330	203	385	0,28	620	1869	3,31

Fonte: elaborada pelo autor (2016).

Figura 45 – Destaque do difratograma da amostra óssea 15B



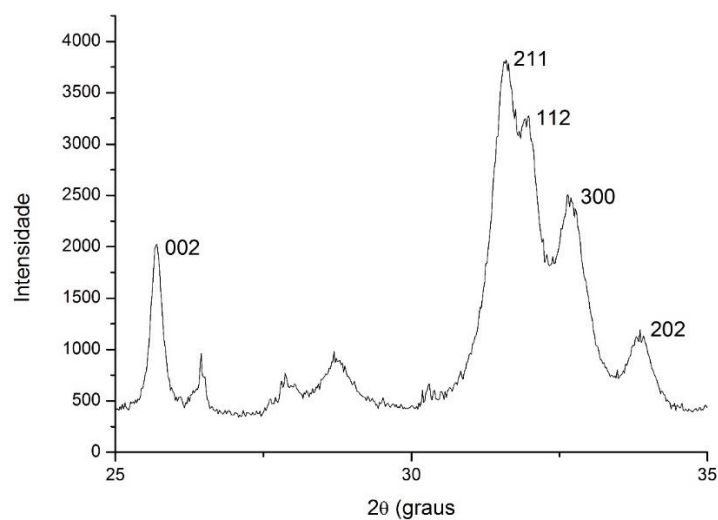
Fonte: elaborada pelo autor (2016).

Tabela 15 – Valores das alturas dos picos e do C.I. da amostra óssea 15B

C.I. (FWHM₀₀₂)	211	112	300	202	C.I. (2)	300a	300b	C.I. (3)
0,23	3833	751	547	649	0,50	1039	2282	4,55

Fonte: elaborada pelo autor (2016).

Figura 46 – Destaque do difratograma da amostra óssea 27



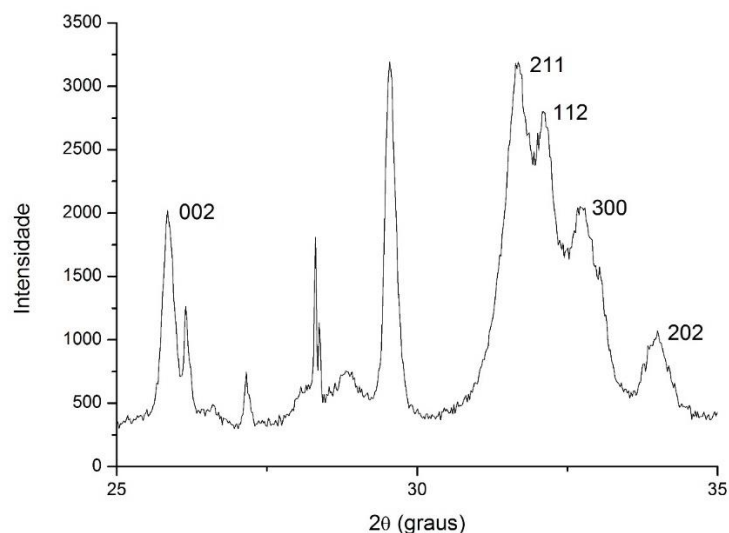
Fonte: elaborada pelo autor (2016).

Tabela 16 – Valores das alturas dos picos e do C.I. da amostra óssea 27

C.I. (FWHM₀₀₂)	211	112	300	202	C.I. (2)	300a	300b	C.I. (3)
0,28	3409	221	665	476	0,39	896	2071	4,32

Fonte: elaborada pelo autor (2016).

Figura 47 – Destaque do difratograma da amostra óssea 28



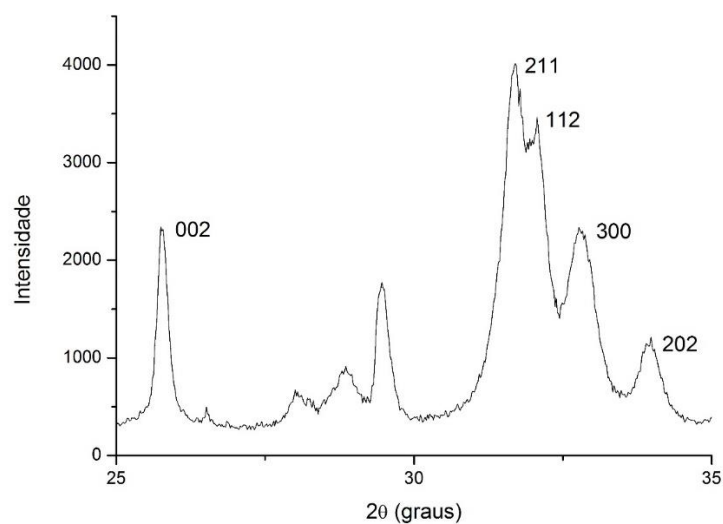
Fonte: elaborada pelo autor (2016).

Tabela 17 – Valores das alturas dos picos e do C.I. da amostra óssea 28

C.I. (FWHM₀₀₂)	211	112	300	202	C.I. (2)	300a	300b	C.I. (3)
0,26	2751	422	418	528	0,49	636	1561	4,07

Fonte: elaborada pelo autor (2016).

Figura 48 – Destaque do difratograma da amostra óssea 29



Fonte: elaborada pelo autor (2016).

Tabela 18 – Valores das alturas dos picos e do C.I. da amostra óssea 29

C.I. (FWHM₀₀₂)	211	112	300	202	C.I. (2)	300a	300b	C.I. (3)
0,24	3669	358	934	617	0,52	1204	1994	6,03

Fonte: elaborada pelo autor (2016).

5.2 Medições de pH

A partir dos dados contidos nas etiquetas das amostras de sedimento e ósseas, foi possível estabelecer o quadro abaixo onde pode ser observado os valores das medições de pH dos sedimentos, assim como suas respectivas classificações, relacionados aos vestígios ósseos os quais estavam associados (Quadro 8).

Quadro 8 – Resultados das medições de pH dos sedimentos associados

Amostra	Setor	Quadrícula	Nível	Amostras ósseas associadas	Profundidade	pH	Classificação
544	XI	C	2	2	1,22 m	8,44	Moderadamente alcalino
555	XI	B	2	2	1,22 m	8,36	Moderadamente alcalino
1314	III	B	2	15A, 15B	1,26 m	7,53	Levemente alcalino
1389	III	B	2	15A, 15B	1,26 m	6,37	Levemente ácido
4431	XXXIV	-	-	27,28, 29	-	8,24	Moderadamente alcalino
4432	XXXIV	A	-	27,28, 29	-	8,68	Fortemente alcalino

Fonte: elaborada pelo autor (2016).

5.3 Composição do sedimento

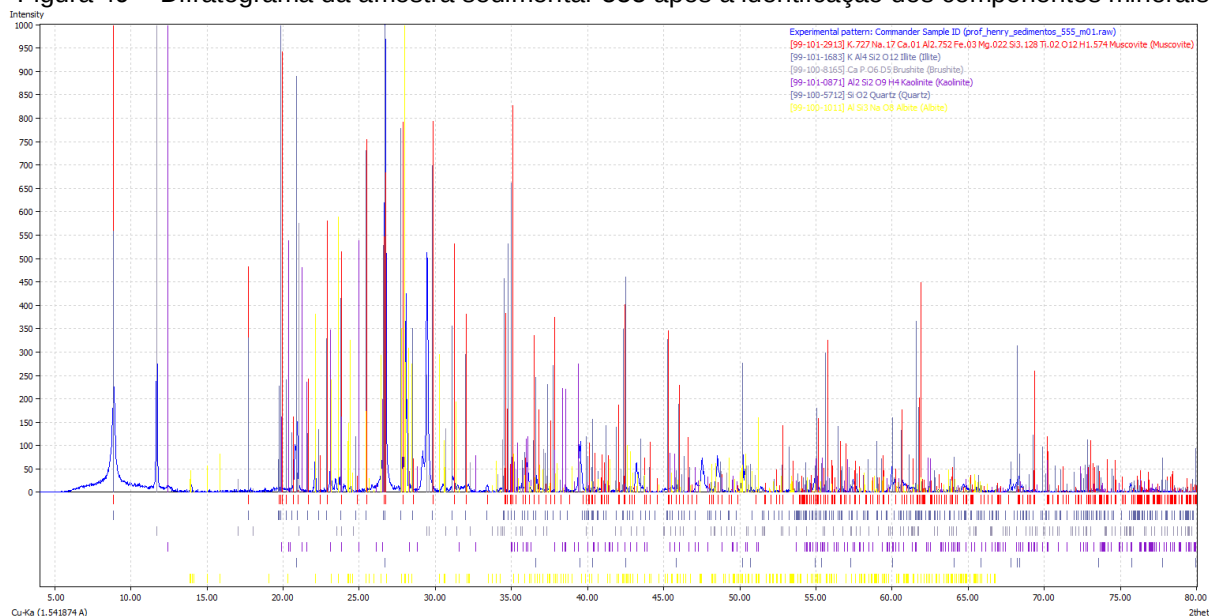
Foi possível a obtenção de difratogramas para as 3 amostras sedimentares submetidas à técnica (Figuras 49-51). Todas apresentaram composições muito semelhantes, com mínimas variações somente quanto às proporções de cada mineral presente. Uma das amostras, no entanto, apresentou uma pequena quantidade do mineral brushita – um fosfato – não presente nas demais. Os outros minerais são a muscovita, do grupo das micas; a illita, uma argila; a albita, do grupo dos feldspatos; a caulinita, outra argila; e quartzo (ANTHONY et al., 2003) (Tabela 19).

Tabela 19 – Composição das amostras sedimentares analisadas por DRX (em porcentagem)

Amostras	Muscovita	Ilita	Albita	Caulinita	Quartzo	Brushita
555	33	28,5	15,4	12,5	7,1	3,5%
1389	35,3	30,4	17,6	13,4	3,3	-
4432	35	30,2	18,1	13,3	3,3	-

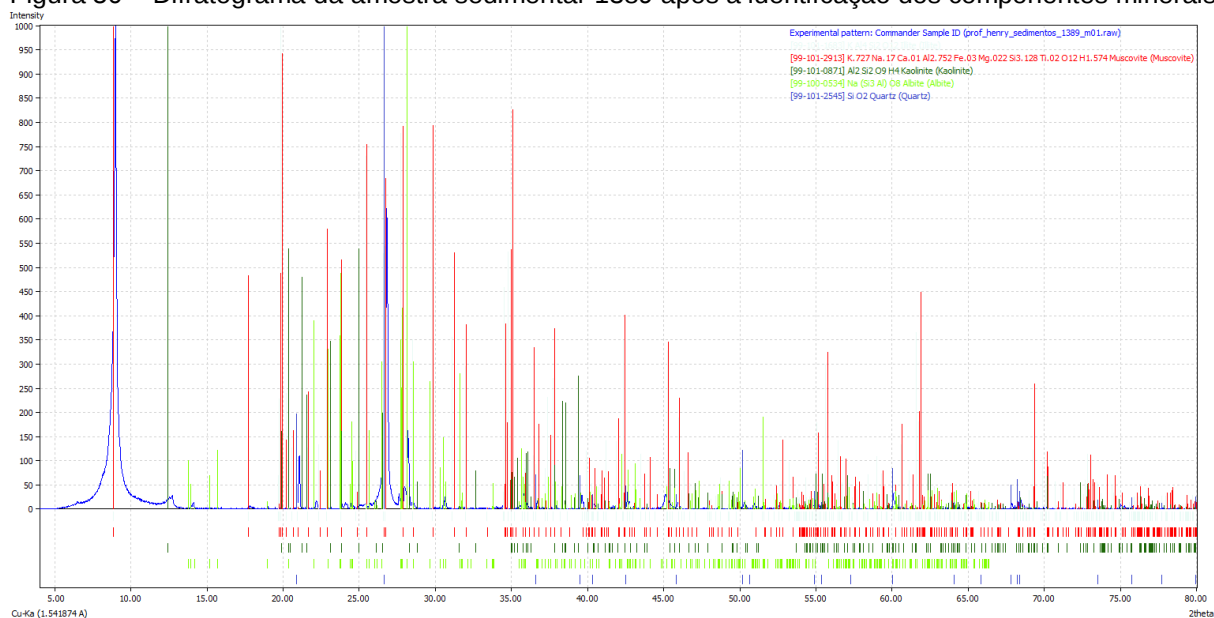
Fonte: elaborada pelo autor (2016).

Figura 49 – Difratograma da amostra sedimentar 555 após a identificação dos componentes minerais



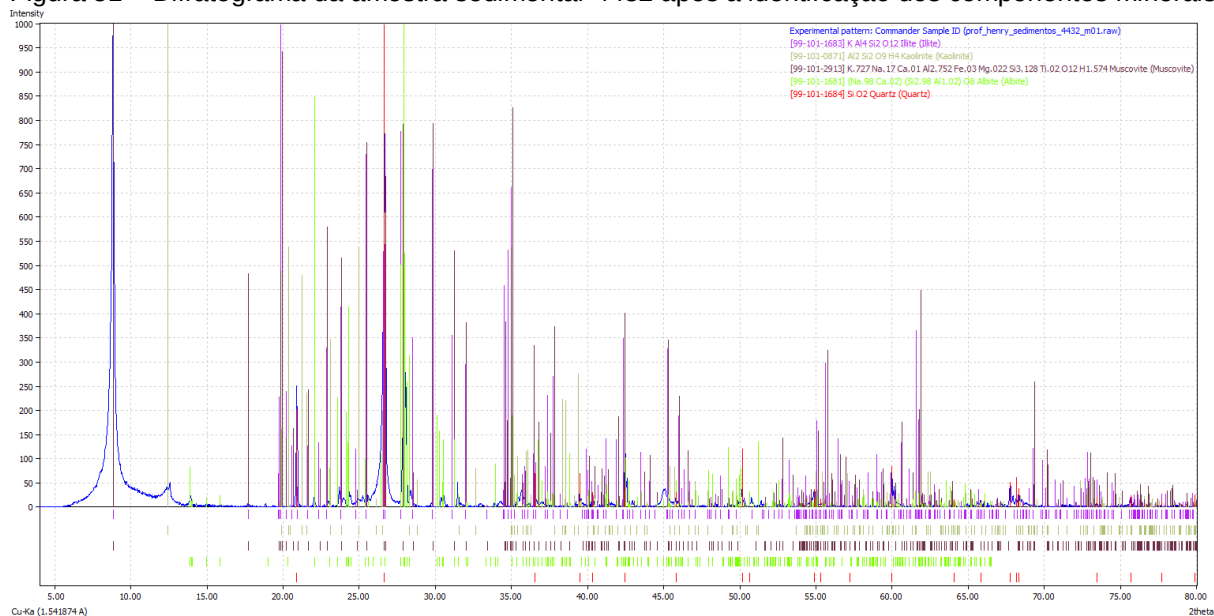
Fonte: elaborada pelo autor (2016).

Figura 50 – Difratoograma da amostra sedimentar 1389 após a identificação dos componentes minerais



Fonte: elaborada pelo autor (2016).

Figura 51 – Difratoograma da amostra sedimentar 4432 após a identificação dos componentes minerais

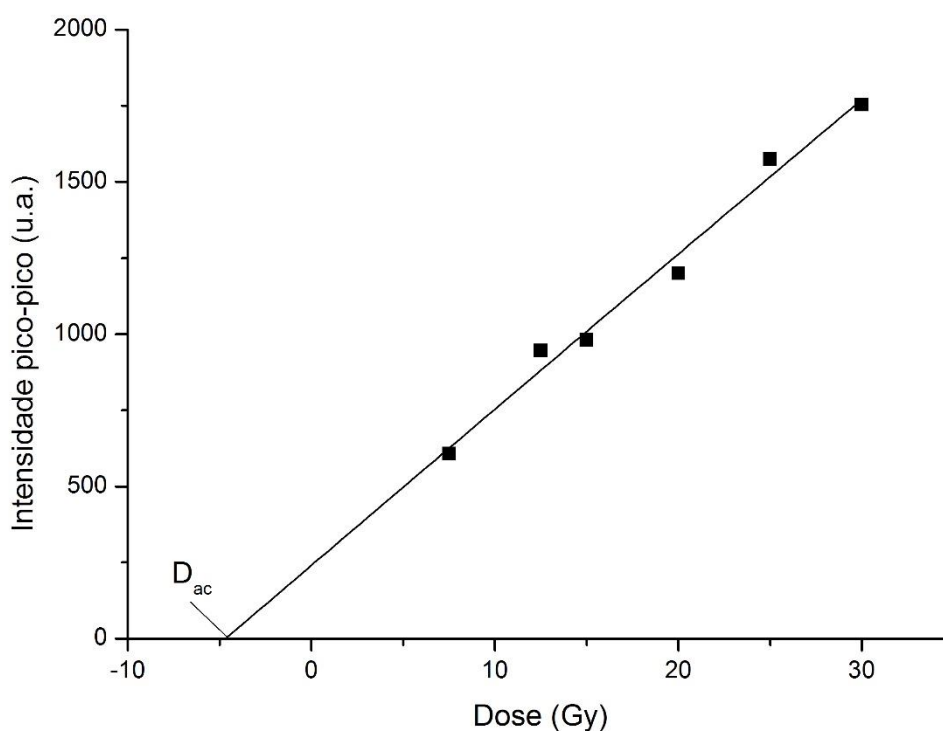


Fonte: elaborada pelo autor (2016).

5.4 Experimento de datação do dente 15B

O experimento demonstrou-se dificultoso dado o fraco sinal RPE obtido com a alíquota natural e com a irradiada artificialmente em 5 Gy, fato que já se suspeitava que ocorreria dada a baixa capacidade do espectrômetro RPE de ler amostras relativamente recentes, apesar de ser um equipamento “estado da arte” para a técnica. Desse modo, foi necessária a supressão dos pontos 0 e 5 no eixo “x” do gráfico extrapolado(Figura 52).

Figura 52 – Gráfico do emprego do método do DA para a definição da D_{ac} no dente 15B



Fonte: elaborada pelo autor (2016).

$$D_{ac} = 4,67 \text{ Gy}$$

$$\text{Coeficiente de Correlação de Pearson } (r)^{45} = 0,9762$$

⁴⁵ Diz respeito ao grau de correlação entre os dados obtidos. Tal coeficiente apresenta valores dentro de um intervalo entre -1 (correlação negativa) e 1 (correlação positiva). Desse modo, quanto mais próximo de 1 é o valor do “r”, maior a correlação entre os dados. No caso acima, o “r” indica que o ajuste obtido para a curva de calibração garante, por sua vez, a obtenção do valor mais preciso possível da D_{ac} frente aos dados utilizados quando da extrapolação do gráfico (HAUKE; KOSSOWSKI, 2011).

6 DISCUSSÃO

Como foi observado, todos os índices diagenéticos obtidos para as amostras arqueológicas mediante emprego da espectroscopia no FTIR e da DRX denunciam a ocorrência de alterações diagenéticas, ainda que em diferentes graus, quando comparados com os mesmos da amostra moderna.

Ao se observar no quadro abaixo os valores obtidos para o IR-SF das amostras, é possível perceber-se um agrupamento dos resultados em duas ordens distintas: 3 amostras apresentaram valores entre 4,44 e 4,93, e as outras 3 apresentam valores que seriam considerados de extrema alteração quando comparados com outros valores presentes na literatura, entre 7,1 e 7,25 (LEE-THORP; SPONHEIMER, 2003; STATHOPOULOU et al., 2008; HOLLUND et al., 2012; BEASLEY et al., 2014) (Quadro 9). No entanto, não há nada de extraordinário nestes valores, todos são semelhantes aos mesmos já apresentados em outros trabalhos aqui referenciados.

Quadro 9 – Comparação entre os valores obtidos para o IR-SF das amostras ósseas arqueológicas e moderna

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

Fonte: elaborado pelo autor (2016).

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

É de se estranhar que tal cenário tenha sido o mesmo para a amostra 28 uma vez que as amostras 27 e 29, sepultadas próximas, apresentaram índices mais modestos, indicando que não sofreram tanto com o processo de recristalização – o

mesmo não pode ser afirmado com a certeza necessária para o de perda de colágeno. No entanto, tal constatação pode ser explicada por uma disparidade entre os períodos dos sepultamentos destes indivíduos. Se o indivíduo 28 tiver sido sepultado com, por exemplo, alguns milênios de antecedência em relação aos outros dois, é de se esperar, mas não necessariamente há de se ocorrer, que ele apresente alterações diagenéticas mais extensas.

Apresentando um padrão muito parecido com o do IR-SF, os valores da relação C/P também demonstram que uma alteração mais extensa atingiu igualmente o componente inorgânico das amostras 15A e 15B, seguidas à distância por valores semelhantes que indicam alterações mais leves constatadas nas outras 4 amostras (Quadro 10). Diferentemente do que ocorreu no IR-SF, neste índice os valores referentes aos sepultamentos 27, 28 e 29 apresentaram-se muito parecidos.

Quadro 10 – Comparação entre os valores obtidos para a relação C/P das amostras ósseas arqueológicas e moderna

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

Fonte: elaborado pelo autor (2016).

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

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

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

Já os valores da relação C/C apresentaram um padrão totalmente inverso do que era esperado ao se observar os resultados dos índices anteriores (Quadro 11): se de fato as amostras 15A e 15B tivessem perdido a menor quantidade de material orgânico em relação ao inorgânico, como afirma a literatura para estes casos (THOMPSON; GAUTHIER; ISLAM, 2009), os índices do IR-SF para estas mesmas amostras não teriam sido tão altos. Além disso, a amostra moderna estaria mais alterada do que as amostras 15A, 15B e 28.

Quadro 11 – Comparação entre os valores obtidos para a relação C/C das amostras ósseas arqueológicas e moderna

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

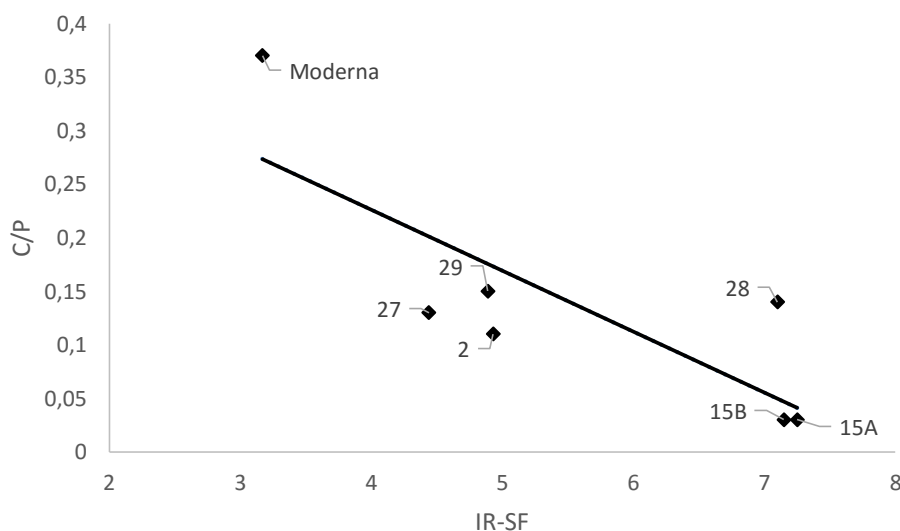
Fonte: elaborado pelo autor (2016).

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

Coincidentemente ou não, os valores obtidos neste trabalho para a relação C/C são perigosamente próximos de 1. Obviamente isto se dá por causa do valor das alturas dos picos 1415 e 1455 que são muito próximos em quase todas as amostras ósseas analisadas.

Comparando então as amostras de acordo com os outros dois índices obtidos na espectroscopia no FTIR – o IR-SF e a relação C/P –, a amostra 15A demonstra-se a mais alterada, seguida pelas amostras 15B, 28, 2, 29 e 27, em ordem (Figura 53).

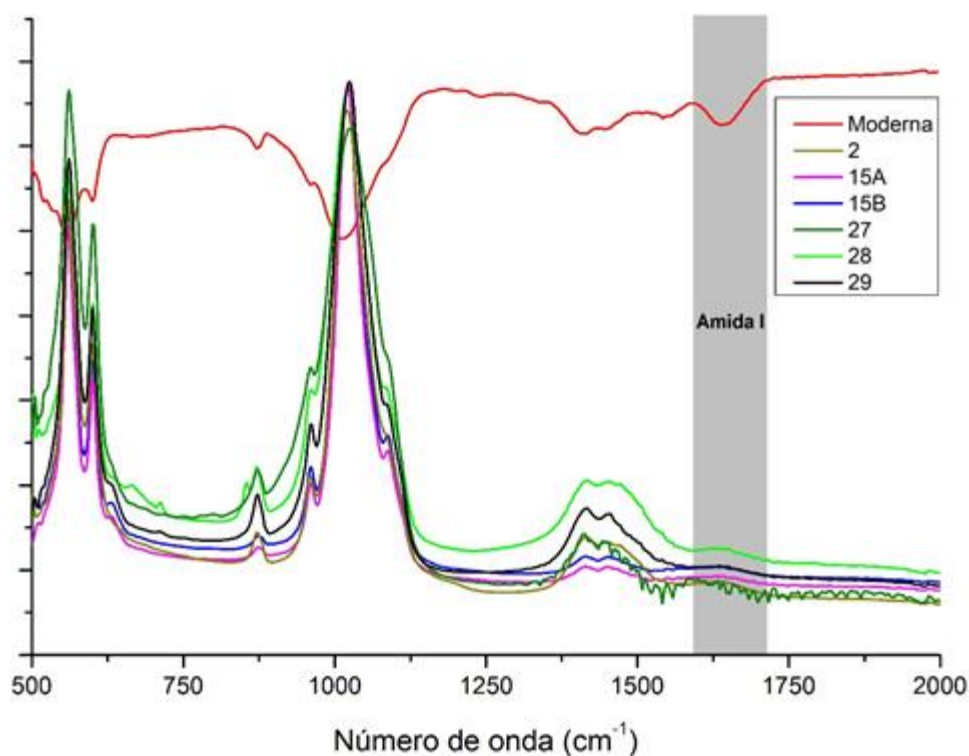
Figura 53 – Gráfico comparativo do IR-SF e da relação C/P das amostras ósseas analisadas na espectroscopia no FTIR



Fonte: elaborada pelo autor (2016).

Quanto à proeminência do pico Amida I nos espectros, na figura abaixo é possível se observar o que seria apenas o resquício desse pico nas amostras arqueológicas, demonstrando a pouca persistência do colágeno nas mesmas quando comparadas com a amostra moderna (Figura 54).

Figura 54 – Comparação entre as alturas do pico Amida I das amostras arqueológica e moderna



Fonte: elaborada pelo autor (2016).

Agora que todos os resultados obtidos nas espectroscopias no FTIR foram discutidos, é possível perceber o motivo pelo qual somente uma amostra do sepultamento 15 foi enviada para análise por DRX: as mesmas apresentavam índices diagenéticos muito semelhantes, mesmo que os valores das relações C/C sejam plenamente considerados. Tal semelhança deve-se provavelmente às mesmas condições locais enfrentadas por tais amostras enquanto partes de um mesmo sepultamento.

Como pode ser observado no quadro a seguir, a amostra 15B também apresentou a maior alteração no C.I. calculado a partir da FWHM do pico 002. Todos os valores para este índice foram condizentes com a literatura, inclusive o da amostra moderna (KOCH; TUROSS; FOGEL, 1997; REICHE; VIGNAUD; MENU, 2002;

FARLOW; ARGAST, 2006; ABDEL-MAKSOU, 2010; ROGERS et al., 2010) (Quadro 12).

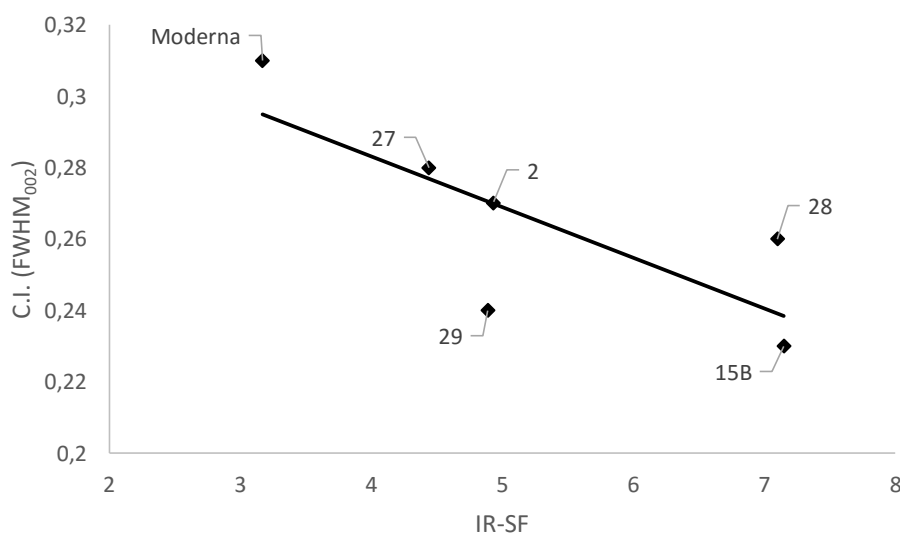
Quadro 12 – Comparação entre os valores obtidos para o C.I. (FWHM₀₀₂) das amostras ósseas arqueológicas e moderna

Grau de alteração	Amostra	C.I. (FWHM ₀₀₂)
Maior Menor	15B	0,23
	29	0,24
	28	0,26
	2	0,27
	27	0,28
	Moderna	0,31

Fonte: elaborado pelo autor (2016).

Comparando tais valores com o IR-SF, a amostra 15B demonstra-se a mais alterada, seguida pelas amostras 28, 29, 2 e 27, em ordem (Figura 55).

Figura 55 – Gráfico comparativo do IR-SF e do C.I. (FWHM₀₀₂) das amostras ósseas analisadas na DRX



Fonte: elaborada pelo autor (2016).

Diferentemente do IR-SF, no entanto, para o C.I. (FWHM₀₀₂) as amostras não demonstraram-se muito alteradas entre si. Como demonstrado no quadro acima, todos os valores apresentam-se muito próximos, o que pode indicar duas constatações:

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

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

Já os resultados das outras duas formas de se calcular o C.I. não apresentaram padrões que podem ser correlacionados com os índices anteriormente analisados (Quadros 13 e 14). Tem-se aqui portanto, dois casos parecidos com o da relação C/C.

Quadro 13 – Comparação entre os valores obtidos para o C.I. (2) das amostras ósseas arqueológicas e moderna

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

Fonte: elaborado pelo autor (2016).

Quadro 14 – Comparação entre os valores obtidos para o C.I. (3) das amostras ósseas arqueológicas e moderna

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

Fonte: elaborado pelo autor (2016).

Um fato muito curioso constatado nestes dois índices é que pelo menos uma amostra apresentava um C.I. menor do que a amostra moderna, tendo a amostra 2 aparecido desta forma em ambos os índices. Tal fato não encontra semelhança em nenhum outro resultado publicado dentre os trabalhos referenciados nesta dissertação e que tratam do tema.

Teoricamente tais valores podem ser explicados por uma possível perda de material inorgânico aliada à ausência do processo de recristalização na amostra. Se este for o caso, a inexistência de constatações semelhantes na literatura podem indicar que o cálculo destes dois últimos índices não seria apropriado para determinados cenários/contextos nos quais não houve somente a alteração, mas sim

perda de parte do componente inorgânico. No entanto, somente com os dados aqui apresentados é impossível confirmar tais afirmações.

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

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

Tais afirmações relacionam-se, portanto, com os resultados das medições de pH, no quais os dois sedimentos associados às amostras do sepultamento 15 apresentaram os menores valores, um levemente ácido e outro levemente alcalino, o que indicaria:

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

Já os demais sedimentos analisados, por terem apresentado pH alcalino, devem ter possibilitado uma certa conservação do componente inorgânico das outras quatro amostras e consequentemente dificultado o acesso de micro-organismos ao colágeno. No entanto, um ambiente alcalino não impede a dissolução do componente inorgânico na ocorrência de hidrólises e, mesmo tratando-se de um processo lento, tal dissolução facilita o trabalho dos micro-organismos.

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

Alexandre existem dois caminhos possíveis para a formação da brushita na amostra sedimentar 555:

- a) O pH da referida amostra não foi sempre constante ao longo do tempo. Nesse caso, se no passado tal pH tiver sido ácido, água das chuvas pode ter possibilitado a ocorrência de hidrólises ácidas, que por sua vez geraram soluções de fosfato proveniente da HAp dos ossos, estas vindo a reagir com as argilas do sedimento circundante (Tabela 19) e, por fim, formando então minerais de brushita; e/ou
- b) O pH moderadamente alcalino possibilitou uma intensa atividade microbiana, que por sua vez liberou ácidos como resultado do ataque ao colágeno, gerando soluções pontuais de fosfato proveniente da HAp dos ossos, estas vindo a reagir com as argilas do sedimento circundante e, por fim, formando então minerais de brushita.

A baixa pluviometria da região (Tabela 1), o pH medido no sedimento (Quadro 8) e a pouca proporção de brushita no sedimento são indícios de que pelo menos um dos caminhos pode ter ocorrido, ou ambos, em períodos distintos.

Por fim, tem-se o resultado do experimento de datação realizado no dente 15B que resultou em uma D_{ac} da ordem de 4,67 Gy. Se for considerado, por exemplo, que o valor da TD seja algo em torno de 1 mGy por ano, tal dente teria então uma idade aproximada de 4.670 anos AP.

CONCLUSÃO

A partir dos resultados analisados é possível agora a reapropriação das questões, das hipóteses e dos objetivos que deram início a esta investigação e oferecer as seguintes conclusões:

- 1) Os resultados da análise amostral aleatória realizada aponta para a conclusão de que todo o conjunto de vestígios ósseos do Sítio Arqueológico Pedra do Alexandre foi alterado diageneticamente, ainda que em diferentes graus, como foi possível perceber ao se comparar os índices diagenéticos do conjunto amostral com os mesmos da amostra moderna.
- 2) As alterações atingiram ambos os componentes ósseos, no entanto, o componente orgânico notadamente foi o mais afetado pelos processos que ocasionam perda, como já era esperado, enquanto o componente inorgânico de algumas amostras, como as do sepultamento 15, demonstram ter passado por processos mais extensos de recristalização do que de perda.
- 3) Os índices diagenéticos do IR-SF, da relação C/P e do C.I. (FWHM₀₀₂) mostraram-se confiáveis e, de uma forma geral, correlacionáveis entre si e com os valores obtidos para o pH das amostras sedimentares. Se a avaliação da extensão da diagênese tiver de ser realizada mediante emprego de uma das duas técnicas destrutivas aqui utilizadas, a mais indicada seria a espectroscopia no FTIR-ATR uma vez que o C.I. (FWHM₀₀₂) obtido na DRX oferece uma resolução de observação que não parece ser a mais adequada para a efetiva realização desta tarefa. Os padrões encontrados para os demais índices mostram-se confusos e talvez mereçam uma maior discussão quanto às suas aplicabilidades.
- 4) A constatação de alterações diagenéticas nas amostras não necessariamente significa a impossibilidade de datação direta das mesmas por Radiocarbono-AMS. Sabe-se que uma amostra óssea e um dente ambos provenientes do indivíduo 29 testaram negativo para a presença de colágeno no momento de suas datações. Imaginava-se que tais amostras possuíam a maior chance de

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

- 5) Nenhum dos índices diagenéticos retorna diretamente informações sobre a persistência ou não do colágeno ósseo, apesar de ser possível inferi-las a partir das respectivas interpretações dos mesmos. Desse modo, a única forma de se obter diretamente tal informação é a partir da comparação visual do pico Amida I entre amostras arqueológica(s) e moderna.
- 6) O pH dos sedimentos associados certamente não foi o principal causador das perdas do colágeno ósseo uma vez que este índice apresentou-se básico em 5 das 6 medições realizadas, diferentemente do que era pensado no início desta pesquisa. Sem dúvidas, a ação de uma hidrólise levemente ácida pode ocasionar a perda do colágeno, e outra mesmo fortemente alcalina pode ocasionar a longo prazo a total dissolução do componente inorgânico, no entanto, tratam-se de processos mais lentos e que neste caso parecem ter derivado somente em alterações iniciais que, por fim, facilitaram a ação dos micro-organismos presentes no sedimento. É importante salientar que esta conclusão só faz sentido se os valores obtidos para o pH das amostras sedimentares tenham se mantido regulares ao longo dos últimos milênios, algo que não necessariamente ocorreu, obviamente.

- 7) Muito provavelmente os principais responsáveis pela não persistência do componente orgânico foram de fato os micro-organismos presentes no sedimento do sítio. A proximidade com a neutralidade, perceptível em todos os valores obtidos para o pH, denuncia a existência de um ambiente que favorece uma intensa atividade microbiana. Inclusive, a amostra 1389 que apresentou-se levemente ácida pode ter sido tornada desta forma justamente como resultado desta intensa atividade microbiana.
- 8) Em termos de como foi convencionada a organização espacial do sítio, pode-se inferir que o Setor III e adjacências apresenta um contexto mais favorável à ocorrência dos processos que levam à perda do colágeno ósseo do que os setores XI e XXXIV e suas respectivas adjacências. Dessa forma, amostras ósseas de outros indivíduos possivelmente encontrados no Setor III devem apresentar índices diagenéticos que indicam tão extensas alterações quanto as amostras 15A e 15B. Semelhante cenário deve ocorrer para os outros setores avaliados nesta investigação e também para cada outro setor ainda não contemplado do referido sítio.
- 9) A D_{ac} obtida no experimento de datação com a espectroscopia de RPE indica que a idade do indivíduo 15-B deve estar posicionada entre 4.000 e 5.000 anos AP, ou seja, ainda na metade mais recente do período cronológico já estabelecido para a ocupação do Sítio Arqueológico Pedra do Alexandre a partir da datação de carvões vegetais associados por Radiocarbono, tal resultado pode ser inclusive extrapolado para o outro indivíduo do sepultamento 15. No entanto, uma datação plena do dente utilizado envolveria uma medição de igual natureza da TD (APÊNDICE B). É importante lembrar que a amostra óssea deste indivíduo – juntamente com a amostra proveniente do indivíduo 15-A – apresentou o maior grau de alteração dentre as avaliadas ao longo desta pesquisa, o que comprova que os efeitos dos processos diagenéticos são imprevisíveis e podem afetar extensamente vestígios considerados relativamente recentes.
- 10) Na ausência ou pouca persistência do colágeno, a espectroscopia de RPE mostra-se capaz de datar direta e plenamente os dentes dos indivíduos

exumados no referido sítio, ainda que os resultados possam apresentar uma maior margem de erro por supostamente suas idades serem relativamente recentes, ou seja, menores do que 20.000 anos.

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

CONSIDERAÇÕES FINAIS

A partir das conclusões estabelecidas, é necessário agora ordenar algumas considerações finais na forma de recomendações e sugestões para futuras pesquisas a serem realizadas e que envolvam análises e/ou datações de dentes e/ou ossos alterados diageneticamente.

- 1) O meio científico carece de pesquisas que visem estabelecer limites confiáveis para a possibilidade de datação de determinados materiais mediante determinadas técnicas, e esta afirmação é também uma autocrítica. Para a datação de vestígios ósseos por Radiocarbono-AMS, por exemplo, não há nenhuma pesquisa publicada que tenha testado tal método de datação em amostras ósseas que apresentassem diferentes graus de alteração a fim de se observar até que ponto seria possível ainda se obter uma quantidade mensurável de colágeno neste tipo de material. De certo modo é perfeitamente compreensível também a inexistência de trabalhos deste tipo por duas razões: tratam-se de procedimentos dispendiosos de tempo, dinheiro e amostras; e basta que a AMS torne-se um pouco mais sensível a quantidades cada vez menores de colágeno para que tal trabalho torne-se momentaneamente obsoleto e necessite de uma atualização. Estas duas razões, no entanto, não diminuem a necessidade de pesquisas nesse sentido.
- 2) Dada a limitação material que os vestígios impõem aos arqueólogos – afinal tratam-se de objetos únicos, sem estoque para reposição – faz-se necessário um emprego cada vez maior de técnicas não-destrutivas para avaliações prévias das amostras de modo a evitar que as mesmas sejam perdidas em análises ausentes de resultados. Para vestígios ósseos, por exemplo, a espectroscopia Raman deve ser capaz de fornecer índices diagenéticos confiáveis sem a necessidade de pulverizar as amostras, como apresentado no capítulo metodológico deste trabalho. No caso da amostra demonstrar estar alterada extensivamente, a mesma retornaria ainda íntegra para o acervo. Surge então mais uma recomendação: sempre que se for proposto a datação direta de vestígios ósseos por Radiocarbono-AMS, realizar uma avaliação prévia mediante emprego da espectroscopia Raman a fim de se aferir o grau

de alteração diagenética da amostra óssea a ser enviada. Na impossibilidade da utilização da espectroscopia Raman, utilizar a espectroscopia no FTIR-ATR e a DRX e enviar para datação as amostras já pulverizadas submetidas à avaliação prévia. Além disso, se a datação tiver de ser realizada externamente, recomenda-se enviar ao laboratório escolhido para a datação os resultados da avaliação prévia das amostras, antes mesmo de se enviar as próprias amostras. Desse modo, os funcionários do laboratório devem indicar por experiência se as amostras podem vir a ser datadas ou não.

- 3) Necessita-se também de pesquisas mais conclusivas quanto à possível utilização em dentes dos mesmos índices diagenéticos calculados em amostra ósseas submetidas às espectroscopias vibracionais e à DRX. Como visto no terceiro capítulo desta dissertação, cada tecido dentário possui uma proporção própria entre componentes inorgânico e orgânico, o que eventualmente deve resultar em diferentes intervalos de valores que atestem a modernidade ou não de um determinado dente sob a resolução microscópica de cada índice obtido em cada tecido – que muito provavelmente seriam diferentes também dos intervalos de valores já estabelecidos para amostras ósseas modernas. Tal pesquisa seria interessante inclusive para a aplicação da espectroscopia de RPE uma vez que, teoricamente, uma amostra de esmalte ou dentina que sofreu processo de perda do componente orgânico, pode até ser mais indicada para as leituras justamente por apresentar uma maior “taxa de pureza” de HAp. Aspecto que só fora superficialmente abordado na literatura que trata do tema e referenciada neste trabalho (KOHN; SCHOENINGER; BARKER, 1999; LEE-THORP; SPONHEIMER, 2003; SZOSTEK et al., 2011; GRUNENWALD et al., 2014; LEBON; ZAZZO; REICHE, 2014).
- 4) Dados os motivos citados anteriormente neste trabalho, recomenda-se a não utilização do índice diagenético referente à relação C/C. Antes de se pensar em uma possível desconsideração dos C.I. (2) e (3) para o estudo da diagênese óssea, mostra-se necessária uma investigação mais aprofundada para identificar quais fatores tornam os valores destes índices calculados a partir de amostras arqueológicas menores do que os calculados a partir de amostras modernas.

- 5) Apesar de a espectroscopia de RPE mostrar-se capaz de datar dentes humanos ou de megafauna supostamente mais recentes do que 20.000 anos, a efetiva datação dos mesmos necessariamente deve envolver o pleno cálculo – ou a medição – da TD (APÊNDICE B).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABDEL-MAKSoud, G. Comparison between the properties of "accelerated-aged" bones and archaeological bones. **Mediterranean Archaeology and Archaeometry**, Grécia, v. 10, n. 1, 2010, pp. 89-112.
- AMBROSE, S. H.; KRIGBAUM, J. Bone chemistry and bioarchaeology. **Journal of Anthropological Archaeology**, [S.l.], v. 22, 2003, pp. 193-199.
- ANDRADE, L. C. **A fossilização em vertebrados pleistocênicos de Araras, Rondônia e o desenvolvimento regional**. 82f. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-graduação em Desenvolvimento Regional e Meio Ambiente, Fundação Universidade Federal de Rondônia, 2013.
- ANTHONY, J. W.; BIDEAUX, R. A.; BLADH, K. W.; NICHOLS, M. C. (eds.). **Handbook of Mineralogy**. 1. ed. Chantilly: Mineralogical Society of America, 2003.
- ARTIOLI, G. **Scientific Methods And Cultural Heritage – An introduction to the application of materials science to archaeometry and conservation science**. 1. ed. Oxford: Oxford University Press, 2010.
- BAFFA, O.; BRUNETTI, A.; KARMANN, I.; NETO, C. M. D. ESR dating of a toxodon tooth from a Brazilian karstic cave. **Applied Radiation and Isotopes**, [S.l.], v. 52, 2000, pp. 1345-1349.
- BAFFA, O.; KINOSHITA, A. M. O. Datação Arqueológica por Ressonância Paramagnética Eletrônica. **FUMDHAMENTOS**, Parque Nacional Serra da Capivara, v. 4, 2004, pp. 1-7.
- BAILEY, G. Concepts of Time in Quaternary Prehistory. **Annual Review of Anthropology**, [S.l.], v. 12, 1983.
- _____. Concepts, time-scales and explanations in economic prehistory. In: SHERIDAN, A.; BAILEY, Geoff (eds.) **Economic Archaeology: towards an integration of ecological and social approaches**. 1. ed. Oxford: British Archaeological Reports International Series, 1996, pp. 97-117.
- _____. Concepts of time. In: RENFREW, Collin; BAHN, Paul (eds.). **Archaeology: the key concepts**. 1. ed. Routledge: Londres, 2005, pp. 200-203.
- _____. Time perspectives, palimpsests and the archaeology of time. **Journal of Anthropological Archaeology**, [S.l.], v. 26, 2007, pp. 198-223.
- BALME, J.; PATERSON, A. **Archaeology in Practice – A Student Guide to Archaeological Analyses**. 1. ed. Malden: Blackwell Publishing, 2006.
- BARABAS, M.; MUDELSEE, M.; WALTHER, R.; MANGINI, A. et al. Dose-response and thermal behaviour of the ESR signal at $g = 2.0006$ in carbonates. **Quaternary Science Reviews**, Grã-Bretanha, v. 11, 1992, pp. 173-179.

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

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

BAR-YOSEF, O. The impact of radiocarbon dating on Old World Archaeology: past achievements and future expectations. **Radiocarbon**, Arizona, v. 42, n. 1, 2000, pp. 23-39.

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

BENETTI, C. **Estudo da reparação óssea por espectroscopia ATR-FTIR após remoção de fragmento da região mandibular com laser de Er,Cr:YSGG ou broca multilaminada.** 91f. Tese (Doutorado) – Programa de Pós-graduação em Tecnologia Nuclear, Universidade de São Paulo, 2014.

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

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

_____. Behavioral Archaeology and the "Pompeii Premise". **Journal of Anthropological Research**, Albuquerque, v. 37, n. 3, 1981b, pp. 195-208.

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

BITENCOURT, J. F. S.; SILVA, P. H.; SILVA, D. M.; TATUMI, S. H.; KINOSHITA, A. M. O. Análise dos centros luminescentes de aluminossilicatos pela Ressonância Do Spin Eletrônico (ESR). **Boletim Técnico da Faculdade de Tecnologia de São Paulo**, São Paulo, v. 18, 2005, pp. 1-5.

BLACKWELL, Bonnie A. B. Electron Spin Resonance (ESR) Dating in Karst Environments. **Acta Carsologica**, Ljubljana, v. 35, n. 2-3, 2006, pp. 123-153.

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

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

BRENNAN, J. B.; RINK, W. J.; RULE, E. M.; SCHWARCZ, H. P.; PRESTWICH, W. V. The ROSY ESR dating program. **Ancient TL**, Aberystwyth, v. 17, n. 2, 1999, pp. 45-53.

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

BUDD, P.; MONTGOMERY, J.; BARREIRO, B.; THOMAS, R. G. Differential diagenesis of strontium in archaeological human dental tissues. **Applied Geochemistry**, Grã-Bretanha, v. 15, 2000, pp. 687-694.

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

BØTTER-JENSEN, L. **Development of Optically Stimulated Luminescence Techniques using Natural Minerals and Ceramics, and their Application to Retrospective Dosimetry**. 186f. Tese (Doutorado) – Programa de Pós-graduação em Ciências, Universidade de Copenhage, 2000.

CADDIE, D. A.; HALL, H. J.; HUNTER, D. S.; POMERY, P. J. The application of electron spin resonance dating to holocene bone. **Australian archaeology**, Adelaide, v. 19, 1984, pp. 75-85.

CALLENS F.; VANHAELEWYN, G.; MATTHYS, P.; BOESMAN, E. EPR of Carbonate Derived Radicals: Applications in Dosimetry, Dating and Detection of Irradiated Food. **Applied Magnetic Resonance**, Áustria, v. 14, 1998, pp. 235-254.

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

CHADEFAUX, C.; HO, A. S. L.; BELLOT-GURLET, L.; REICHE, I. Curve-fitting micro-ATR-FTIR studies of the Amide I and II bands of type I collagen in archaeological bone materials. **e-PS**, [S.l.], v. 6, 2009, pp. 129-137.

CHEMALE JÚNIOR, F.; KAWASHITA, K.; DUSSIN, I. A.; ÁVILA, J. N.; JUSTINO, D.; BERTOTTI, A. U-Pb zircon in situ dating with LA-MC-ICP-MS using a mixed detector

configuration. **Anais da Academia Brasileira de Ciências**, Rio de Janeiro, v. 84, 2012, pp. 275-295.

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

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

DOUGLASS, A. E. **The climatic factor as illustrated in arid America**. 1. ed. Washington, D. C.: Carnegie Institution of Washington, 1914.

_____. **Climatic cycles and tree-growth**. 1. ed. Washington, D. C.: Carnegie Institution of Washington, 1919.

_____. Evidence of climatic effects in the annual rings of trees. **Ecology**, [S.l.], v. 1, n. 1, 1920, pp. 24-32.

DUVAL, M. Dating fossil teeth by electron paramagnetic resonance: how is that possible? **Spectroscopy Europe**, [S.l.], v. 26, n. 1, Fev./Mar., 2014, pp. 6-13.

FARIA, F. C. P. Nossos estudos sobre a Itaquiara de Ingá. In: OLIVEIRA, Thomas Bruno (Org.). **Pré-História II: estudos para a arqueologia da Paraíba**. 1. ed. João Pessoa: JRC, 2011, v. 500, pp. 59-64.

FARIAS, A. A. **Diagênese óssea em ambiente semiárido brasileiro: modelagem e experimentações com sedimentos do sítio Pedra do Alexandre**. 84f. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-graduação em Arqueologia e Conservação Patrimonial, Universidade Federal de Pernambuco, 2013.

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

FEATHERS, J. K. Use of luminescence dating in archaeology. **Measurement Science And Technology**, Bristol, v. 14, 2003, pp. 1493-1509.

FERNANDES, R.; NADEAU, M.; GROOTES, P. M. EDTA based protocols for the cleaning of ancient bone bioapatite. **Proceedings of the 39th International Symposium for Archaeometry**, Leuven, 2012, pp. 73-78.

FOLEY, R. A Model of Regional Archaeological Structure. **Proceedings of the Prehistoric Society**, [S.l.], v. 47, Dec., 1981, pp. 1-17.

FRANCE, C. A. M.; THOMAS, D. B.; DONEY, C. R.; MADDEN, O. FT-Raman spectroscopy as a method for screening collagen diagenesis in bone. **Journal of Archaeological Science**, [S.l.], v. 42, 2014, pp. 346-355.

GALDINO, L. As itaquatiras e os megálitos. In: OLIVEIRA, Thomas Bruno (Org.). **Pré-História II: estudos para a arqueologia da Paraíba**. 1. ed. João Pessoa: JRC, 2011, v. 500, pp. 39-46.

GALLELLO, G.; KULIGOWSKI, J.; PASTOR, A.; DIEZ, A.; BERNABEU, J. Chemical Element Levels as a Methodological Tool in Forensic Science. **Journal of Forensic Research**, [S.l.], v. 6, 2015, pp. 1-9.

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

GARVIE-LOK, S. J.; VARNEY, T. L.; KATZENBERG, M. A. Preparation of bone carbonate for stable isotope analysis: the effects of treatment time and acid concentration. **Journal of Archaeological Science**, [S.l.], v. 31, n. 6, 2004, pp. 763-776.

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

GREENE, E. F.; TAUCH, S.; WEBB, E.; AMARASIRIWARDENA, D. Application of diffuse reflectance infrared Fourier transform spectroscopy (DRIFTS) for the identification of potential diagenesis and crystallinity changes in teeth. **Microchemical Journal**, [S.l.], v. 76, 2004, pp. 141-149.

GRÜN, R.; STRINGER, C. B. Electron Spin Resonance Dating and the evolution of modern humans. **Archaeometry**, Oxford, v. 33, n. 2, 1991, pp. 153-199.

GRÜN, R.; RADTKE, U.; ROBERTS, R. G. Motoji Ikeya (1940–2006). **Quaternary Geochronology**, [S.l.], v. 2, 2007, pp. 2-3.

GRUNENWALD, A.; KEYSER, C.; SAUTEREAU, A. M.; CRUBÉZY, E.; LUDÉS, B.; DROUET, C. Novel contribution on the diagenetic physicochemical features of bone and teeth minerals, as substrates for ancient DNA typing. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, [S.l.], v. 406, n. 19, 2014, pp. 4691-4704.

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

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

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

HALCROW, S. E.; ROONEY, J.; BEAVAN, N.; GORDON, K. C.; TAYLES, N.; GRAY, A. Assessing Raman Spectroscopy as a Prescreening Tool for the Selection of Archaeological Bone for Stable Isotopic Analysis. **PLoS ONE**, [S.l.], v. 9, n. 7, 2014, pp. 1-9.

HALL, P. L. The application of Electron Spin Resonance spectroscopy to studies of clay minerals: i. isomorphous substitutions and external surface properties. **Clay Minerals**, [S.I.], v. 15, 1990, pp. 321-335.

HAUKE, J; KOSSOWSKI, T. Comparison of values of Pearson's and Spearman's Correlation Coefficients on the same sets of data. **Quaestiones Geographicae**, [S.I.], v. 30, n. 2, 2011, pp. 87-93.

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

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

HOFFMANN, D. L.; PATERSON, B. A.; JONCKHEERE, R. Measurements of the uranium concentration and distribution in a fossil equid tooth using fission tracks, TIMS and laser ablation ICPMS: Implications for ESR dating. **Radiation Measurements**, [S.I.], v. 43, 2008, pp. 5-13.

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

HOPPE, K. A.; KOCH, P. L.; FURUTANI, T. T. Assessing the Preservation of Biogenic Strontium in Fossil Bones and Tooth Enamel. **International Journal of Osteoarchaeology**, [S.I.], v. 13, n. 1-2, 2003, pp. 20-28.

IKEYA, M. ESR dating of carbonates at Petralona Cave. **Anthropos**, Atenas, v. 7, 1980, pp. 143-151.

JOANNES-BOYAU, R.; BODIN, T.; GRÜN, R. Decomposition of the angular ESR spectra of fossil tooth enamel fragments. **Radiation Measurements xxx**, [S.I.], 2010, pp. 1798-1808.

KELLY, R. L.; THOMAS, D. **Archaeology**. 6. ed. Belmont: Wadsworth Publishing, Cengage Learning, 2012.

KERBER, L.; KINOSHITA, A. M. O.; JOSÉ, F. A.; FIGUEIREDO, A. M. G.; OLIVEIRA, E. V.; BAFFA, O. Electron Spin Resonance dating of the southern Brazilian Pleistocene mammals from Touro Passo Formation, and remarks on the geochronology, fauna and palaeoenvironments. **Quaternary International**, [S.I.], v. 245, 2011, pp. 201-208.

KIM, Y.; CHOI, H.; LEE, B.; ABDURIYIM, A. Identification Of Irradiated South Sea Cultured Pearls Using Electron Spin Resonance Spectroscopy. **Gems & Gemology**, [S.I.], v. 48, n. 3, 2012, pp. 292-299.

KINOSHITA, A. M. O.; BRAGA, F. J. H. N.; GRAEFF, C. F. O.; BAFFA, O. ESR dosimetry of ^{89}Sr and ^{153}Sm in bone. **Applied Radiation and Isotopes**, [S.l.], v. 54, 2001, pp. 269-274.

KINOSHITA, A. M. O.; BRUNETTI, A.; AVELAR, W. E.; MANTELATTO, F. L.; SIMÕES, M. G.; FRANSOZO, A.; BAFFA, O. ESR dating of a subfossil shell from Couve Island, Ubatuba, Brazil. **Applied Radiation and Isotopes**, [S.l.], v. 57, n. 4, 2002, pp. 497-500.

KINOSHITA, A. M. O.; FRANCA, A. M.; ALMEIDA, J. A. C.; FIGUEIREDO, A. M. G.; NICOLUCCI, P.; GRAEFF, C. F. O.; BAFFA, O. ESR dating at K and X band of northeastern Brazilian megafauna. **Applied Radiation and Isotopes**, [S.l.], v. 62, n. 2, 2005a, pp. 225-229.

KINOSHITA, A. M. O.; KARMANN, I.; CRUZ JÚNIOR, F. W.; GRAEFF, C. F. O.; BAFFA, O. K-band ESR spectra of calcite stalagmites from southeast and south Brazil. **Applied Radiation and Isotopes**, [S.l.], v. 62, n. 2, 2005b, pp. 247-250.

KINOSHITA, A. M. O.; FIGUEIREDO, A. M. G.; FELICE, G. D.; LAGE, M. C. S. M.; GUIDON, N.; BAFFA, O. Electron spin resonance dating of human teeth from Toca da Santa shelter of São Raimundo Nonato, Piauí, Brazil. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B**, [S.l.], v. 266, n. 4, 2008a, pp. 635-639.

KINOSHITA, A. M. O.; BARRETO, A. M. F.; ALVES, R.; FIGUEIREDO, A. M. G.; SARKIS, J. E. S.; DIAS, M. L.; BAFFA, O. ESR dating of teeth from northeastern Brazilian megafauna. **Radiation Measurements**, [S.l.], v. 43, n. 2-6, 2008b, pp. 809-812.

KINOSHITA, A. M. O.; JOSÉ, F. A.; SUNDARAM, D.; PAIXÃO, J. S.; SOARES, I. R. M.; FIGUEIREDO, A. M. G.; BAFFA, O. Electron spin resonance dating of teeth from Western Brazilian megafauna – preliminary results. **Radiation Measurements**, [S.l.], v. 46, n. 9, 2011, pp. 842-846.

KINOSHITA, A. M. O.; SKINNER, A. R.; GUIDON, N.; IGNACIO, E.; FELICE, G. D.; BUCO, C. A.; TATUMI, S.; YEE, M.; FIGUEIREDO, A. M. G.; BAFFA, O. Dating human occupation at Toca do Serrote das Moendas, São Raimundo Nonato, Piauí-Brazil by electron spin resonance and optically stimulated luminescence. **Journal of Human Evolution**, [S.l.], v. 77, 2014a, pp. 187-195.

KINOSHITA, A. M. O.; MAYER, E.; MENDES, V. R.; FIGUEIREDO, A. M. G.; BAFFA, O. Electron Spin Resonance Dating of megafauna from Lagoa Dos Porcos, Piauí, Brazil. **Radiation Protection Dosimetry**, [S.l.], v. 159, n. 1-4, 2014b.

KNAPP, A. B. **Archaeology, Annales, and Ethnography**. 1. ed. Cambridge: Cambridge University Press, 1992.

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

KODEL, K. A. **Desenvolvimento e caracterização de cintiladores cerâmicos de tungstato de cádmio**. 92f. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-graduação em Física, Universidade Federal de Sergipe, 2006.

KOHN, M. J.; SCHOENINGER, M. J.; BARKER, W. W. Altered states: Effects of diagenesis on fossil tooth chemistry. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, [S.l.], v. 63, n. 18, 1999, pp. 2737-2747.

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

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

LEBON, M.; MÜLLER, K.; BAHAIN, J. J.; FRÖHLICH, F.; FALGUÈRES, C.; BERTRAND, L.; SANDT, C.; REICHE, I. Imaging fossil bone alterations at the microscale by SR-FTIR microspectroscopy. **J. Anal. At. Spectrom.**, [S.l.], v. 26, 2011, pp. 922-929.

LEBON, M.; ZAZZO, A.; REICHE, I. Screening in situ bone and teeth preservation by ATR-FTIR mapping. **Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology**, [S.l.], v. 416, 2014, pp. 110-119.

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

LIAN, O. B.; ROBERTS, R. G. Dating the Quaternary: progress in luminescence dating of sediments. **Quaternary Science Reviews**, [S.l.], v. 25, n. 19-20, 2005, pp. 2449-2468.

LIBBY, W. F. **Radiocarbon Dating**. 2. ed. Chicago: University of Chicago Press, 1955.

LIMA, B. A. F. **Metodologia de datação de carbonatos pela série de desequilíbrio do urânio por espectrometria de massa**. 90f. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-graduação em Geologia, Universidade de Brasília, 2006.

LIMA, T. V. Protocolo de registro no Estudo das Gravuras Rupestres na Área Arqueológica do Seridó - Rio Grande do Norte. **FUMDHAMentos**, São Raimundo Nonato, v. 9, 2010.

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

LOPES, R. P.; OLIVEIRA, L. C.; FIGUEIREDO, A. M. G.; KINOSHITA, A. M. O.; BAFFA, O.; BUCHMANN, F. S. ESR dating of pleistocene mammal teeth and its

implications for the biostratigraphy and geological evolution of the coastal plain, Rio Grande do Sul, southern Brazil. **Quaternary International**, [S.l.], v. 212, n. 2, 2010, pp. 213-222.

LOPES, R. P.; KINOSHITA, A. M. O.; BAFFA, O.; FIGUEIREDO, A. M. G.; DILLENBURG, S. R.; SCHULTZ, C. L.; PEREIRA, J. C. ESR dating of Pleistocene mammals and marine shells from the coastal plain of Rio Grande do Sul state, southern Brazil. **Quaternary International**, [S.l.], v. 352, 2014, pp. 124-134.

LUCAS, G. **The archaeology of time**. 1. ed. Routledge: Londres, 2005.

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

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

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

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

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

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

MASCARENHAS, S.; BAFFA, O.; IKEYA, M. ESR Dating of Human Bones from Brazilian Shell-Mounds (Sambaquis). **Am. J. Phys. Anthropology**, [S.l.], v. 59, n. 4, 1982, pp. 413-417.

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

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

MERCIER, N; FALGUERÉS, C. Field gamma dose-rate measurement with a NaI(Tl) detector: re-evaluation of the "threshold" technique. **Ancient TL**, Aberystwyth, v. 25, n. 1, 2007, pp. 1-4.

MIRANDA, R. T. **O uso da FTIR – ATR na análise da diagênese óssea: um estudo de caso do grau de conservação em remanescentes ósseos da Quadra 55 do Sítio Arqueológico do Pilar - Recife - PE**. Monografia. Graduação em Arqueologia, Universidade Federal de Pernambuco, 2016.

MONTELIUS, O. **The civilization of Sweden in heathen times**. 1. ed. Londres: Macmillan and co., 1888.

_____. **Swedish antiquities**. 1. ed. Estocolmo: P. A. Norstedt, 1922.

MURRAY, T. **Time and Archaeology**. 1. ed. Routledge: Londres, 1999.

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

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

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

OLIVEIRA, L. C.; KINOSHITA, A. M. O.; BARRETO, A. M. F.; FIGUEIREDO, A. M. G.; SILVA, J. L. L.; BAFFA, O. ESR dating of teeth from Brazilian megafauna. **Journal of Physics: Conference Series**, Bristol, v. 249, Nov., 2010, pp. 1-6.

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

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

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

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

PESSIS, A. M. **Imagens da Pré-História**. Parque Nacional Serra da Capivara. 1. ed. São Paulo: FUMDHAM/PETROBRAS, 2003.

PETERSEN, N. M.; THOMSEN, C. J.; PAULSEN, P. D. C. **Leitfaden zur nordischen Alterthumskunde**. 1. ed. Hamburgo: Die Gesellschaft, 1837.

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

PIJOAN, C. M. A.; MANSILLA, J.; LEBOREIRO, I.; LARA, V. H.; BOSCH, P. Thermal alterations in archaeological bones. **Archaeometry**, Oxford, v. 49, n. 4, 2007, pp. 713-727.

POLIKRETI, K.; MANIATIS, Y. A new methodology for the provenance of marble based on EPR spectroscopy. **Archeometry**, [S.l.], v. 44, n. 1, 2002, pp. 1-21.

POLIKRETI, K.; MANIATIS, Y.; BASSIAKOS, Y.; KOROU, N.; KARAGEORGHIS, V. Provenance of archaeological limestone with EPR spectroscopy: the case of the Cypriote-type statuettes. **Journal of Archaeological Science**, [S.l.], v. 31, n. 7, Jul., 2004, pp. 1015-1028.

POLLARD, M.; BATT, C.; STERN, B.; YOUNG, S. M. M. **Analytical Chemistry in Archaeology**. 1. ed. Cambridge: Cambridge Press, 2006.

PRICE, T. D.; BURTON, J. H. **An introduction to archaeological chemistry**. 1. ed. Nova Iorque: Springer Science+Business Media, 2011.

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

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

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

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

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

REYNARD, B.; BALTER, V. Trace elements and their isotopes in bones and teeth: Diet, environments, diagenesis, and dating of archeological and paleontological samples. **Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology**, [S.l.], v. 416, 2014, pp. 4-16.

RENFREW, C.; BAHN, P. **Arqueología: teoría, métodos y prácticas**. 2. ed. Madrid: Akal, 1998.

RIBEIRO, R. C.; KINOSHITA, A. M. O.; FIGUEIREDO, A. M. G.; CARVALHO, I. S.; BAFFA, O. Electron Spin Resonance dating of the Late Quaternary megafauna fossils from Baixa Grande, Bahia, Brazil. **Quaternary International**, [S.l.], v. 305, 2013, pp. 91-96.

ROBERTS, R. G. Luminescence dating in archaeology: from origins to optical. **Radiation Measurements**, [S.l.], v. 27, n. 5-6, 1997, pp. 819-892.

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

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

ROSSIGNOL, J.; WANDSNIDER, L. **Space, Time, and Archaeological Landscapes**. 1. ed. Nova York: Plenum Press, 1992.

SANTOS, A. A. S. **Paleopatologia do Sítio Pré-histórico Pedra do Alexandre – Carnaúba dos Dantas – RN. Brasil. Avaliação epistemológica, radiológica e histopatológica**. 264f. Tese (Doutorado) – Programa de Pós-graduação em História, Universidade Federal de Pernambuco, 1997.

SANTOS, A. B. **Estudo preliminar de RPE em banda-K de esmalte dental e hidroxiapatita sintética irradiados**. 72f. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-graduação em Física Aplicada a Medicina e Biologia, Universidade de São Paulo, 2002.

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

SANTOS, J. S. Vida e Morte nos grupos humanos: algumas informações preliminares. In: OLIVEIRA, Thomas Bruno (Org.). **Pré-História II: estudos para a arqueologia da Paraíba**. 1. ed. João Pessoa: JRC, 2011, v. 500, pp. 09-26.

_____. Vandalismo em cemitérios indígenas em cavidades naturais nos sertões da Paraíba. **Revista Tarairiú**, João Pessoa, v. 01, 2013, pp. 40-53.

SCHARLOTTA, I.; GORIUNOVA, O. I.; WEBER, A. Micro-sampling of human bones for mobility studies: diagenetic impacts and potentials for elemental and isotopic research. **Journal of Archaeological Science**, [S.l.], v. 40, n. 12, 2013, pp. 4509-4527.

SHELLMANN, G.; BEERTEN, K.; RADTKE, U. Electron spin resonance (ESR) dating of Quaternary materials. **Eiszeitalter und Gegenwart Quaternary Science Journal, Hannover**, v. 52, n. 1-2, 2008, pp. 150-178.

SCHOENINGER, M. J.; MOORE, K. M.; MURRAY, M. L.; KINGSTON, J. D. Detection of bone preservation in archaeological and fossil samples. **Applied Geochemistry**, Grã-Bretanha, v. 4, n. 3, 1989, pp. 281-292.

SCHWARCZ, H. P. ESR studies of tooth enamel. **Nucl. Tracks**, [S.l.], v. 10, n. 4-6, 1985, pp. 865-867.

SCHWARCZ, H. P.; LEE, H. K. Electron spin resonance dating of fault rocks. **Quaternary Geochronology: Methods and Applications**, [S.l.], v. 4, 2000.

SELEȚCHI, E. D. Principles and methods of Electron Paramagnetic Resonance – dating and dosimetry. **The First International Proficiency Testing Conference**, Sinaia, Out., 2007, pp. 393-400.

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

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

SHILLITO, L. Archaeology under the microscope. **The Post Hole**, York, v. 30, 2013.

SILLEN, A.; MORRIS, A. Diagenesis of bone from Border Cave: implications for the age of the Border Cave hominids. **Journal of Human Evolution**, [S.l.], v. 31, n. 6, 1996, pp. 499-506.

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

SKINNER, A. R.; BLACKWELL, B. A. B.; CHASTEEN, N. D.; SHAO, J.; MIN, S. S. Improvements in dating tooth enamel by ESR. **Applied Radiation and Isotopes**, [S.l.], v. 52, n. 5, 2000, pp. 1337-1344.

SKINNER, A. R. Electron Spin Resonance (ESR) Dating, General Principles. **Encyclopedia of Scientific Dating Methods**, [S.l.], 2014, pp. 1-17.

SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. **Principles of instrumental analysis**. 6. ed. Belmont: Thomson, 2007.

SMITH, C. I. **Modelling Diagenesis in Archaeological Bone**. 185f. Tese (Doutorado) – Programa de Pós-graduação em Combustíveis Fósseis e Geoquímica Ambiental, Universidade de Newcastle-upon-Tyne, 2002.

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

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

STERN, N. The Structure of the Lower Pleistocene Archaeological Record: A Case Study From the Koobi Fora Formation. **Current Anthropology**, Chicago, v. 34, n. 3, Jun., 1993, pp. 201-225.

STINER, M. C.; KUHN, S. L.; WEINER, S.; BAR-YOSEF, O. Differential Burning, Recrystallization, and Fragmentation of Archaeological Bone. **Journal of Archaeological Science**, [S.l.], v. 22, n. 2, 1995, pp. 223-237.

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

STUART, B. H. **Analytical Techniques in Material Conservation**. 1. ed. Chichester: John Wiley & Sons Ltd, 2007.

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

SULLASI, H. L.; AZEVEDO, R. L.; PESSIS, A. M. Datação de dentes por espectroscopia RPE - fundamentos, metodologia e aplicações. **Revista Clio Arqueológica**, Recife, v. 24, n. 1, 2009, pp. 97-117.

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

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

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

TATUMI, S. H. **Estudo das propriedades termoluminescentes e dos centros paramagnéticos da aragonita**. 127f. Tese (Doutorado) – Programa de Pós-graduação em Física, Universidade de São Paulo, 1994.

THOMAS, D. B.; FORDYCE, R. E.; FREW, R. D.; GORDON, K. C. A rapid, non-destructive method of detecting diagenetic alteration in fossil bone using Raman

spectroscopy. **Journal of Raman Spectroscopy**, [S.l.], v. 38, n.12, 2007, pp. 1533-1537.

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

THOMSEN, C. J. **Catalogue de la Collection de monnaies de feu**. 1. ed. Copenhague: Impr. de Bianco Luno par F.S. Muhle, 1869.

TOMAZ FILHO, L. **Estudo de propriedades de luminescência, de ressonância paramagnética eletrônica e de centros de cor da pumpelita/epidoto e de sua correlação com defeitos pontuais**. 151f. Tese (Doutorado) – Programa de Pós-graduação em Física, Universidade de São Paulo, 2010.

TRIGGER, B. **História do Pensamento Arqueológico**. 2. ed. São Paulo: Odysseus, 2004.

TWISS, R. J.; MOORES, E. M. **Structural Geology**. 1. ed. [S.l.]: W. H. Freeman, 2000.

VALLE, R. B. M. Gravuras pré-históricas da área arqueológica do Seridó Potiguar\Paraibano: um estudo técnico e cenográfico. **FUMDHAMentos**, São Raimundo Nonato, v. 7, 2008, pp. 491-514.

VARGAS, Y.; VALDIVIA, A. E. O.; RODRÍGUEZ, G. I. V.; GÓMEZ-VIDALES, Virgínia; CARVAYAR, J. A. C.; BÓRQUEZ, A. G. Introducción a la caracterización de materiales, nanomateriales y catalizadores dentro del Observatorio Virtual Ixtli, UNAM. **Revista Digital Universitaria**, Cidade do México, v. 14, n. 5, Mai., 2013, pp. 1-12.

VÁSQUES, M. S. Pré-história do Seridó: perspectiva para o estudo das gravuras rupestres. **XVII Semana de Humanidades**, Natal: UFRN, 2009, pp. 1-13.

VIDAL, I. A. Escolhas simbólicas na ocupação dos sítios com arte rupestre na Área Arqueológica do Seridó, RN,PB. **Congresso Internacional da IFRAO**, São Raimundo Nonato, 2009.

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

WECKHUYSEN, B. M.; HEIDLER, R.; SCHOONHEYDT, R. A. Electron Spin Resonance Spectroscopy. **Mol. Sieves**, [S.l.], v. 4, 2004, pp. 295-335.

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

WENCKA, M.; HOFFMANN, S. K.; HERCMAN, H. EPR Dating of Hydroxyapatite from Fossil Bones. Transient Effects after γ and UV Irradiation. **Acta Physica Polonica A**, Poznan-Bedlewo, v. 108, n. 2, 2005, pp. 331-337.

WESS, T. J.; DRAKOPOULOS, M.; SNIGIREV, A.; WOUTERS, J.; PARIS, O.; FRATZL, P.; COLLINS, M.; HILLER, J.; NIELSEN, K. The use of small-angle x-ray diffraction studies for the analysis of structural features in archaeological samples. **Archaeometry**, Oxford, v. 43, n. 1, 2001, pp. 117-129.

WORSAAE, J. J. A. **The primeval antiquities of Denmark**. 1. ed. Londres: John Henry Parker, 1849.

_____. **The industrial arts of Denmark**: from the earliest times to the Danish conquest of England. 1. ed. Londres: Chapman and Hall, 1882.

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

APÊNDICE A – Conceituação das tradições gráficas identificadas na Área Arqueológica do Seridó

Como relatado, identificam-se em diversos sítios da referida área três tradições gráficas rupestres: a Nordeste e a Agreste para as pinturas, e a Itacoatiara para as gravuras. No entanto, antes de conceituar cada tradição, faz-se necessário a conceituação do próprio termo “tradição”.

Uma tradição rupestre é o horizonte cultural gráfico que era compartilhado por vários grupos humanos pré-históricos que viveram em uma determinada área. As tradições podem ser divididas em diferentes subtradições que, por sua vez, abarcam os registros que apresentam elementos gráficos novos, realizados por grupos desvinculados de uma tradição e estabelecidos em um novo ecossistema (VALLE, 2008). As subtradições, da mesma forma como ocorre com as tradições, também são divididas em estilos, o que indicaria, nesse caso, a constatação de uma diferenciação não somente espacial, mas também temporal. A divisão e a diferenciação das tradições são feitas mediante análise comparativa das similaridades de temáticas e técnicas identificadas nos registros rupestres. Ou seja, a repetição de temas e do modo de confecção de pinturas ou gravuras rupestres, indica que em determinada área arqueológica predomina uma tradição específica (BORGES, 2008; VÁSQUES, 2009).

A Tradição Nordeste, por sua vez, é a mais antiga tradição pictórica identificada (LIMA, 2010). Pesquisas realizadas no Parque Nacional Serra da Capivara, no Piauí, por Niède Guidon e Anne-Marie Pessis concluem que as pinturas destas tradições começaram a ser realizadas há 12.000 anos na referida região e continuaram sendo feitas por 6.000 anos. Suas pinturas são encontradas, geralmente, em abrigos sob rocha na meia encosta das serras e são compostas por desenhos reconhecíveis que representam seres humanos em movimentos e ações (práticas ritualísticas, sexuais e/ou de caça, por exemplo) que retratam o cotidiano de antigas populações de caçadores-coletores. Desse modo, esta tradição adquire o caráter de importante fonte de informações acerca dos aspectos da vida de populações humanas em períodos pré-históricos. Representações de outras espécies de animais e de alguns vegetais e objetos também podem ser reconhecidas, ainda que estes dois últimos sejam em menor número. Tal tradição de pinturas é encontrada em uma faixa territorial que parte

do estado Piauí e vai até o norte do estado de Minas Gerais, com destaque para a grande concentração das mesmas no estado do Rio Grande do Norte (PESSIS, 2003; MACEDO, 2009; VIDAL, 2009).

A subtradição Seridó, por sua vez, seria fruto de uma dispersão de populações portadoras da tradição Nordeste para a região do Seridó, evento que teria ocorrido por volta de 10.000 anos atrás (BORGES, 2008; VIDAL, 2009). Tal subtradição apresenta elementos próprios da região citada, como a cabeça das figuras humanas em forma de caju, pessoas representadas ao redor de uma árvore, duas figuras humanas protegendo uma criança e figuras humanas de costas umas para outras (costa contra costa), geralmente acompanhadas de um sinal denominado “tridígito” (três dedos), registro emblemático da Tradição Nordeste (MACEDO, 2009; VÁSQUES, 2009). Pinturas da tradição Nordeste, subtradição Seridó, são encontradas nos sítios localizados nos municípios de Carnaúba dos Dantas e Parelhas, no estado do Rio Grande do Norte, e Picuí e Pedra Lavrada, já no estado da Paraíba.

Já a Tradição Agreste caracteriza-se pela presença de figuras biomorfas e antropomorfas em grandes dimensões, geralmente isoladas (não formam composições contextuais) e não representam movimentos e ações (são estáticas). Acredita-se que tal tradição pictórica tenha se originado na região do rio São Francisco, mais precisamente no Estado de Pernambuco, em um período datado por volta de 10.500 e 6.000 anos AP, tendo se mantido até 4.000 ou 3.000 anos AP, estendendo-se por quase todo o Nordeste brasileiro. Em algumas áreas, inclusive, as pinturas de Tradição Agreste se sobrepõem às mesmas da Tradição Nordeste, fato que configura a constatação da ocupação de um mesmo espaço por diferentes grupos culturais em períodos distintos. (BORGES, 2008; MARTIN et al., 2008; VÁSQUES, 2009).

Por fim, a Tradição Itacoatira, ou Itaquatiara para alguns autores, cujo termo que a nomeia significa pedra pintada em Tupi (VALLE, 2008; FARIA, 2011; GALDINO, 2011), é uma tradição de gravuras composta, majoritariamente, por grafismos geométricos. Por ser encontrada praticamente em todo o território brasileiro, generalizou-se o termo sem definir especificações de subtradições, como ocorre com as tradições de pinturas referidas anteriormente neste trabalho. Era realizada pelas técnicas de polimento e/ou picoteamento. Tais gravuras são, geralmente, encontradas

em leitos de rios ou nas bordas de tanques naturais (BORGES, 2008; MACEDO, 2009; VÁSQUES, 2009).

APÊNDICE B – Fundamentos básicos e técnicas necessárias para o cálculo da TD

A fim de se calcular a TD é preciso levar em consideração a influência de 3 fatores: a presença dos elementos radioativos Urânio (U), Tório (Th) e Potássio (K) a) na própria amostra, b) no solo ao redor da amostra e c) a incidência de radiação cósmica no local onde a amostra foi encontrada (SULLASI; AZEVEDO; PESSIS, 2009).

Dessa forma, para a determinação da TD são necessárias, inicialmente, a identificação e a quantificação de elementos radioativos (U, Th e K) presentes nas próprias amostras. Tais análises são possibilitadas ao se submeter as amostras de dentes a um Espectrômetro de Massa com Plasma Acoplado Indutivamente – ICP-MS (HOFFMANN et al., 2008; CHEMALE JR et al., 2012).

Já a quantidade destes mesmos elementos radioativos presentes no sedimento ao redor da amostra é determinada ao submeter amostras do solo à espectrometria de raios gama (MERCIER; FALGUERÉS, 2007).

Para além disso, ainda é contada com a utilização dos *softwares* ROSY e DATA, que auxiliam na determinação da quantidade anual de radiação cósmica que incide sobre a amostra (BRENNAN et al., 1999).

A TD pode ser estabelecida também mediante utilização de dosímetro deixado enterrado no sedimento do sítio ao longo de um ano na mesma profundidade da amostra exumada. Posteriormente, a radiação ambiental que incidiu sobre tal dosímetro é medida em laboratório e tem-se o valor da TD que, deve-se levar em consideração, obviamente não se manteve constante ao longo do tempo.

ANEXO A – E-mail proveniente do laboratório Beta Analytic atestando a ausência do colágeno nos vestígios provenientes do indivíduo 29

From: Ron Hatfield
Date: 2011-09-09 17:26 GMT-03:00
Subject: TEETH001
To: Henry Lavalley

Hi Henry;

Unfortunately the sample of tooth sent for AMS dating "TEETH001" has failed to yield a separable collagen/dentine fraction and cannot at this time be dated.

Collagen or tooth proteins can be degraded or removed in nature by many processes, these include but are not limited to; bleaching by the sun, leaching by water, partial heating, burning or cooking, microbial activities, replacement by other mineral species (typically SiO₂ or CaCO₃) or natural degradation due to extreme age (typically bones in excess of 20,000 years show depleted collagen contents unless preserved under optimal burial conditions).

Please advise if we may cancel the sample. You may also send in a replacement sample and we will be more than happy to examine it and let you know if it appears to be more suitable for dating.

Sorry that we could not have been of more assistance in this instance. If there are any questions please let me know.

Cheers,

R.E. Hatfield
Deputy Director / Quality Manager

BETA Analytic Inc.

ANEXO B – Visão das faces distais dos dentes 2 e 15B, respectivamente



Fonte: elaborado pelo autor (2016).