

Espectrômetro de fluorescência de raios X portátil (pXRF) para análise de metais em solos da Volta Grande do Xingu – Pará ⁽¹⁾

Wenceslau Geraldes Teixeira ⁽²⁾; Letícia Guimarães Pimentel ⁽³⁾; Wagner Fernando da Veiga e Silva ⁽⁴⁾; Denise Phal Schaan ⁽⁵⁾.

⁽¹⁾ Trabalho executado com recursos de PIBIC/CNPq, ⁽²⁾ Engenheiro Agrônomo, Pesquisador Embrapa Solos, Rua Jardim Botânico - RJ., ⁽³⁾ Engenheira Ambiental, Bolsista PIBic Embrapa Solos – CNPq, Rua Jardim Botânico - RJ., ⁽⁴⁾ Arqueólogo, Diretor da Inside Consultoria, Belém – PA., ⁽⁵⁾ Arqueóloga, Professora da UFPA – in memoriam.

Resumo – A região do médio Rio Xingu, na parte conhecida como Volta Grande do Xingu, tem um longo histórico de ocupação humana nas suas margens. Prospecções indicaram a existência de um grande número de sítios arqueológicos, e muitos desses com a presença de camadas de solos escurecidas, com a presença de artefatos cerâmicos e líticos. Os horizontes de solos modificados pelo homem, conhecidos na Amazônia como: as Terras Pretas de Índio (TPI). Essas áreas que aparentam ser sítios de habitação, se assentam em pequenos platôs em áreas planas. Como o objetivo de analisar as alterações causadas pelo Homem nas características do solo, foram avaliadas amostras de solo coletadas em diferentes camadas em dois perfis estratigráficos no Sítio Arqueológico Bom Jesus, localizado no município de Senador Porfírio - PA. As amostras foram analisadas quanto os teores totais de Ti, Fe, Zn, Mn, Cu e Sr utilizando a técnica da fluorescência de raios X (pXRF). Os aumentos da concentração destes elementos são causados pelas adições de resíduos orgânicos e manejo do ambiente. A elevada quantidade de fragmentos cerâmicos e líticos até mais de 50 cm de profundidade permite inferir uma longa e intensa ocupação do local. O aumento dos teores de Sr, Mn, Cu e Zn nos horizontes antrópicos também corrobora uma ocupação intensa dessas áreas. Os horizontes de solos antrópicos são um registro das atividades humanas e podem ser considerados artefatos arqueológicos. A preservação deste legado de civilizações pretéritas é dever da nossa sociedade.

Palavras-Chave: Terra Preta de Índio, Horizontes Antrópicos, Susceptibilidade Magnética, ICP, pXRF.

Introdução

A região da Volta Grande do Xingu (VGX) está situada numa área de encontro de formações cristalinas com sedimentar, esta parte do rio Xingu apresenta muitas cachoeiras e corredeiras. Situa-se sobre rochas cristalinas do Pré-Cambriano do planalto Xingu-Tapajós com altitudes situadas entre 150 m e 250 m. A vegetação caracteriza-se pela ocorrência das florestas ombrófila densa e aberta, que ocorrem em solos bem drenados. A floresta aluvial (matas de várzea) que ocorrem em áreas mais baixas e com drenagem limitada e vegetação associada aos afloramentos rochosos. Na área de estudos deste trabalho, grande parte da vegetação original foi substituída por pastagens, plantios e florestas secundárias. O clima atual nesta região é classificado como clima equatorial Aw, segundo a classificação de Köppen. Apresenta temperaturas médias de 26°C e a precipitação anual gira em torno de 1.680mm. Os solos predominantes nesta região são associações de Argissolos Vermelho-Amarelos Distróficos a Latossolos Vermelho-Amarelos Distróficos, com também Neossolos Litólicos Distróficos, há na região a ocorrência de áreas de Nitossolos Vermelhos eutróficos (IBGE-Embrapa, 2001).

A VGX, localizada no médio curso do rio Xingu foi visitada e parcialmente descrita, incluindo os povos que ali habitavam por poucos viajantes entre os séculos XVIII e XX (Castro, 2020), a região continua sendo ocupada por diversas etnias indígenas (Faria, 2016). Karl von den Steinen percorreu a VGX durante duas expedições em 1884 e 1887 (Steinen, 1886; 1894). Após Karl von den Steinen, relatam brevemente a região da VGX, Henri Coudreau que passa por ali em 1896 (Coudreau, 1977) e o príncipe prussiano Adalbert Heinrich Wilhelm que esteve nessa região em dezembro de 1842 (Adalberto da Prússia, 2002). A primeira missão religiosa na VGX foi fundada pela Companhia de Jesus, acima da VGX, onde hoje se localiza a cidade de Altamira, na segunda metade do século XVIII, com o comando do jesuíta Roque

Hunderfund, com o aldeamento de índios das etnias Kuruaya, Xipaya, Arara e Juruna, entre outras. A missão é abandonada com a expulsão dos Jesuítas do Brasil em 1759, mas retomada posteriormente, com o nome de missão da Imperatriz, essa missão é relatada e descrita nos livros dos viajantes Henri Coudreau (Coudreau, 1977) e também pelo príncipe Adalbert Heinrich Wilhelm (Adalberto da Prússia, 2002). No final do século XIX e segunda metade do século XX, esta região tem uma intensificação de sua ocupação devido inicialmente a exploração das drogas do sertão (salsaparrilha, cacau e cravo) e posteriormente pela extração da borracha das seringueiras nativas (Coudreau, 1977). Em 1909, Emília Snethlage, pesquisadora da seção de Zoologia do Museu Paraense Emílio Goeldi (MPEG), realizou expedições à região do Xingu, com apoios dos Xipaya e os Kuruaya (Snethlage, 1912). Curt Nimuendajú (1948) viveu na região do médio e alto Xingu e nos afluentes Iriri e Curuá, entre 1916 e 1919, e relata dentre os povos indígenas dessa região as tribos de índios canoeiros, que viviam as margens dos rios (Juruna, Xipaya e Arupaí) e tribos que construíam suas moradias afastadas das margens em áreas de floresta (Kuruaya, Arara, Asuriní, Tacunyapé). O trecho encachoeirado do rio na VGX tornava difícil a navegação (Steinen, 1886) e funcionaram com barreiras a penetração ao longo do período colonial. O descimento de indígenas, a exploração, guerras, e epidemias e fim dos ciclos econômicos das drogas do sertão e da borracha são as causas da despopulação e dispersão dos grupos mencionados no baixo Xingu ao longo do tempo. Alguns grupos abandonaram a região e migraram para outras áreas parte do grupo permaneceu no Xingu, atualmente há três Terras Indígenas (TI Paquichamba e TI Juruna do km 17 e TI Arara da VGX). Parte das etnias indígenas originais se miscigenou e vivem em comunidades e na cidade de Altamira (Faria, 2016).

Técnicas não invasiva em avaliações de solos em geoarqueologia – Espectroscopia de Raios X

A espectroscopia de fluorescência de raios X é uma técnica analítica onde raios X são usados para excitar os átomos dos elementos presentes nas amostras em análise. O efeito da Fluorescência acontece quando os raios X primários alcançam os elementos e liberam os raios X secundários para serem detectados e analisados. O uso do pXRF apresenta vantagens como: facilidade de operação e simplicidade no preparo das amostras realizadas em análise em laboratórios. Não há alteração das propriedades das amostras, que poderão ser utilizadas em outras análises (Weindorf et al, 2014). Na avaliação de amostras de solos, a heterogeneidade das concentrações dos elementos, as diferenças de tamanho e textura das partículas influenciam os resultados, além da presença de ar e água ocupando seus poros (Melquiades et al., 2011; Kalnicky e Singhvi, 2001).

O objetivo deste estudo foi avaliar amostras de solos coletadas em camadas estratificadas do Sítio Arqueológico Bom Jesus, localizado na VGX, utilizando técnicas espectroscopia de raios X portátil (pXRF), como ferramenta para interpretação arqueológica do registro arqueológico.

Material e Métodos

No Sítio Arqueológico Bom Jesus, localizado as margens do rio Xingu, na região conhecida como Volta Grande do Xingu, no município de Senador Porfírio – PA (Figura 1), foram realizadas escavações arqueológicas em várias unidades de escavação sendo selecionadas duas destas para as análises que serão apresentadas neste trabalho. Das unidades de escavação UE-01 e EU-04 foram analisadas 36 amostras de solos coletas em diferentes profundidades (Tabela 1).

Para avaliações com utilização do espectrômetro de fluorescência de raios x portátil (pXRF). As amostras foram preparadas e as avaliações realizadas no Laboratório de Avaliação e Modelagem da Água no solo (LAMAS – Embrapa Solos, Rio de Janeiro). As amostras foram secas ao ar, maceradas em gral de ágata e peneiradas em malha de 2 mm, sendo então adicionadas em

Tabela 1. Teores totais de Titânio (Ti), Manganês (Mn), Ferro (Fe), Cobre (Cu), Zinco (Zn), Estrôncio (Sr) avaliados com pXRF em amostras de solos das Unidades de Escavação 01 e 04 - Sítio Arqueológico Bom Jesus – Volta Grande do Xingu – Senador Porfírio – PA.

Espessura	Ti	Mn	Fe	Cu	Zn	Sr
- cm -	mg kg-1					
Unidade de Escavação – 01						
0-10	6.987 ±179	1.399±82	48.808 ±3.987	48±2	115±6	114±9
10-20	7.035 ±889	1.192±221	45.961 ±8.629	50±10	113±4	106±20
20-30	7.905 ±299	1.216±68	54.506 ±756	41±2	99±1	106±3
30-40	7.961±101	1.141±32	50.756 ±894	37±4	91±4	85±1
40-50	8.314±1.232	948 ±193	49.834 ±11.236	46±16	109±27	70±16
50-60	8.484±602	701 ±76	56.001±8.343	43±8	98±35	57±7
60-70	8.955±132	486 ±23	63.775±3.949	37±10	64±7	47±3
70-80	8.702±1.012	71 ±29	75.393±9.769	30±15	45±14	36±5
80-90	9.018±848	-	78.380 ±8.604	21±6	53±31	34±4
90-100	8.616±457	14±1	87.184 ±8.480	23±9	34±6	33±5
100-110	9.198±202	-	89.663 ±7.481	15±7	35±15	35±4
110-120	9.740±362	65±5	97.238 ±2.916	12±2	29±8	34±1
120-130	8.949±157	-	102.361±2.401	13±3	28±2	34±2
130-140	8.536±517	16±2	95.213 ±16.132	34±16	43±15	32±4
140-150	9.096±166	-	114.225±3.387	12	28±9	33
150-160	8.955±283	-	103.898±16.616	19±12	64±59	32±4
160-170	9.240±160	-	118.122±5.555	11±1	31±12	34±2
170-180	8.372±930	-	110.418±17.946	24±9	47±26	28±4
180-190	9.280±393	-	128.280±4.440	14±3	26±10	30
190-200	9.350±392	-	125.773±4.651	11±2	19±1	34±3
Unidade de Escavação – 04						
0-10	5.851±142	1.630±88	37.984±2.181	47±1	154±2	139±8
10-20	6.558±389	1.741±149	41.688±3.390	53±5	168±11	153±9
20-30	6.977±314	1.808±131	44.759±4.495	62±5	171±19	142±13
30-40	7.188±285	1.776±68	44.530±565	57±5	166±23	143±3
40-50	9.695±336	759±18	74.778±3.131	32±2	88±13	52±1
50-60	6.685±760	1.545±241	37.558±3.985	71±8	161±11	126±16
60-70	7.718±136	1.722±79	45.41±2.778	53±8	158±21	128±10
70-80	8.947±282	1.360±55	54.509±3.580	39±5	128±27	80±6
80-90	9.242±366	786±64	61.853±5.532	36±12	103±31	61±5
90-100	9.499±432	263±6	67.300±7.678	34±16	65±27	45±4
100-110	10341±851	-	78.555±6.376	13±6	35±16	37±3
110-120	10.092±384	-	78.070±2.194	12±1	32±11	39±1
120-130	9.860±103	113±2	76.648±4.270	16±2	44±16	43±3

Continua...

Tabela 1. Continuação.

Espessura	Ti	Mn	Fe	Cu	Zn	Sr
- cm -	mg kg ⁻¹					
130-140	9.082±679	-	85.673±9.005	18±10	25±4	34±4
140-150	9.603±615	-	82.349±11.675	19±12	42±28	37±4
150-160	9.514±270	-	112.660±17.897	16±3	28±2	35±2
160-170	9.687±350	-	105.313±9.593	22±4	32±16	35±2

Nota: “-” = abaixo do limite de detecção. Os dados apresentados são médias aritméticas de três avaliações ± os valores do desvio padrão.

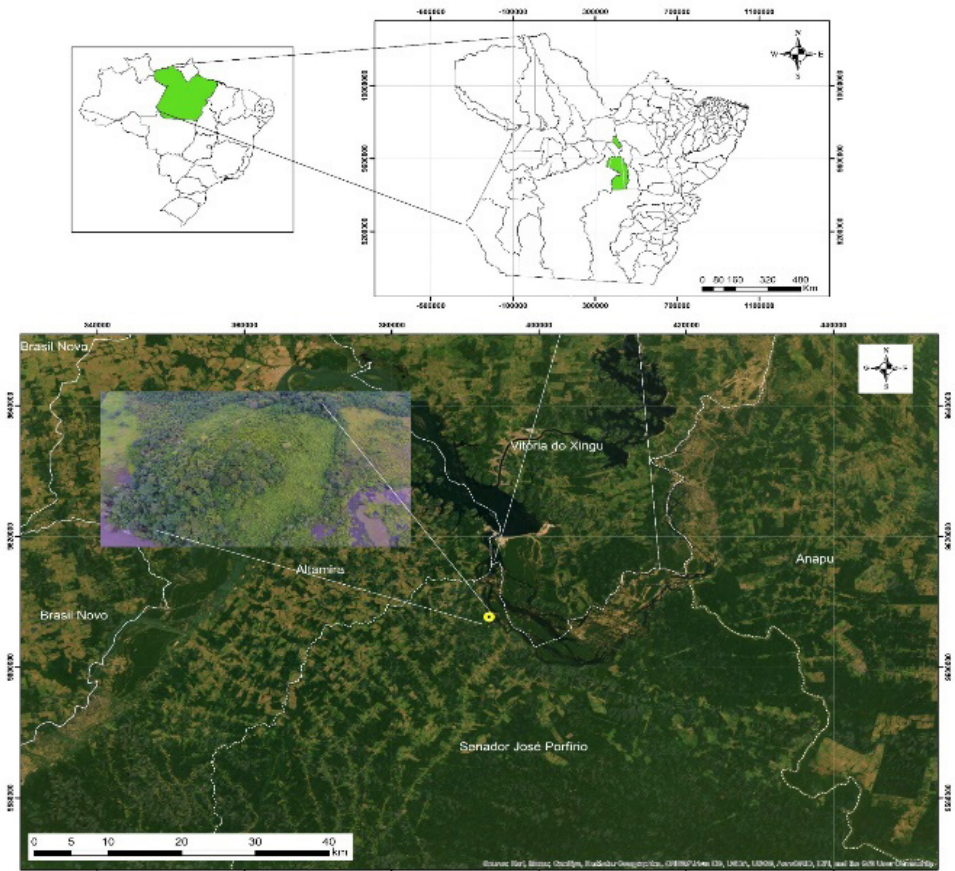


Figura 1. Localização do Sítio Arqueológico Bom Jesus – Volta Grande do Xingu – Senador Porfírio – Pará.

recipientes plásticos enumerados, com o auxílio de um funil. Foram então prensadas e niveladas com o uso de um bastão de vidro, visando uma coesão entre as partículas e um nivelamento da superfície. Foi feita a limpeza dos materiais e equipamentos com o uso de álcool e água destilada ao finalizar o preparo de cada amostra. As amostras preparadas desta forma foram então analisadas em triplicata por 90 segundo em cada ponto de leitura com o uso do pXRF (Innov –X DP- 6000 Delta Premium Handheld XRF Analyzer, Olympus, EUA). Para identificação e quantificação dos espectrogramas gerados foi utilizado o algoritmo de calibração interno denominado “Soil”. Os elementos de interesse analisados foram Titânio (Ti), manganês (Mn), ferro (Fe), cobre (Cu), zinco (Zn) e estrôncio (Sn). Os valores médios das concentrações e o desvio padrão entre as leituras são apresentados em mg kg⁻¹. Foi analisada após cada 20 leituras uma amostra de solo certificada pelo *National Institute of Standards and Technology* – NIST amostra Montana 2711a), para aferição da capacidade de recuperação dos valores certificados dos elementos estudados.

Resultados e Discussão

O Sítio Arqueológico Bom Jesus (SABJ), localizado na margem direita do Rio Xingu, na região denominada de Volta Grande, fica localizado num platô de cerca 200 x 300 m, com declive para o nordeste, tem como coordenadas centrais (UTM 22 - 393215, 9607687). Essa região do rio Xingu tem um longo histórico de ocupação e a grande quantidade de artefatos líticos e cerâmicos, corrobora para ocupações de longo período. O SABJ é um típico sítio de Terra Preta de Índio, com os horizontes superficiais escurecidos em relação aos solos adjacentes e as camadas suprajacentes.

Nesta área foram realizadas 97 escavações arqueológicas (Silva et al., 2017), sendo escolhida para este estudo as amostras de solos coletadas em diferentes camadas nas Unidades de Escavação 01 (UE-01) e 04 (UE-04). Detalhes das escavações, incluindo a localização, a descrição, desenhos e dados e informações sobre os artefatos cerâmicos e líticos coletados em cada camada é descrito em Silva et al., (2017), e algumas informações são brevemente descritas aqui neste estudo para fins de correlação.

Nesta área se encontra um plantio de cacauzeiros, espécie exigente em fertilidade de solo, e seu bom desenvolvimento e produção é uma indicação de solos férteis.

Na UE-01 a coloração das camadas superficiais (0-20 cm) apresentou um predomínio de cores escuras com predomínio das cores 7,5 YR 2,5/1. Há um ligeiro clareamento nas camadas inferiores para cores amarronzadas 7,5 YR 3/2 (30-50 cm), com a presença abundante de artefatos, principalmente cerâmicos, até os 60 cm de profundidade. As cores nas camadas de 60-70, foram 7,5 YR 4/2 e não foram encontrados fragmentos cerâmicos ou líticos na camada entre 60-70, entretanto os dados de aumento da SM (Figura 8) e dos teores de P, Ca, Mg, Zn, Sr, Ba, Mn, (Figuras 9 e 11) indicam alterações antrópicas desta camada ou movimentação dos elementos químicos das camadas suprajacentes. Foram coletadas amostras com trado até a profundidade de 170 cm. As cerâmicas, que foram coletadas em as unidades de escavação, são predominantemente utilitárias (Figura 7), de manufatura roletada, tratamento de superfície alisado, bastante fragmentada, sendo a maioria de pequenas dimensões, o antiplástico na maioria dos fragmentos é areia ou rocha triturada (Silva et al, 2017).

Na UE-04 a coloração das camadas superficiais (0-20 cm) apresentou um predomínio de cores escuras com predomínio das cores 7,5 YR 2,5/1. Nas camadas entre 20-50 cm houve um predomínio das cores 7,5 YR 3/1 e nas camadas entre 40-70 cm predomina cores mais amarronzadas com valores de 7,5 YR 3/3. Na camada de 90-100 não foram encontrados fragmentos cerâmicos ou líticos, entretanto os aumentos da SM (Figura 8) e dos teores de P, Ca, Mg, Zn, Sr, Ba, Mn, (Figuras 10 e 12) indicam alterações antrópicas desta camada ou movimentação dos elementos químicos das camadas suprajacentes. Foram coletadas amostras com trado até a profundidade de 200 cm.

Avaliando teores de elementos químicos em amostras de sítios arqueológicos com a técnica da Fluorescência de Raios X

As análises da concentração de Ti mostram uma relativa uniformidade do material de origem das diferentes camadas de solo analisadas na EU 01 e 04, não indicando uma descontinuidade de material de origem nas camadas avaliadas (Tabela 1). O Ti é um dos elementos mais resistentes ao intemperismo, geralmente compões os minerais rutilo e anastásio. O pXRF apresenta uma boa precisão em avaliações da concentração de Ti, mesmo utilizando um preparo mínimo da amostra (Nogueira et al., 2017).

As análise dos teores de Fe mostram uma tendência contrária aos dos outros elementos avaliados com o aumento dos valores em profundidade (Tabela 1). Este aumento dos teores de Fe, neste estudo é relacionado a um aumento dos teores de argila em profundidade, e aos minerais de Fe se encontram principalmente nesta fração (óxidos e oxihidroxidos de Fe, por exemplo hematita e goethita). Este gradiente de argila é típico dos Argissolos, os solos predominantes nesta região (IBGE-Embrapa, 2001).

O aumento dos teores de Mn, Zn e Sr nos horizontes antrópicos até a profundidade de 50 cm na EU 01 e até a profundidade 70 cm na UE -04 (Tabela 1) concorda com as descrições de cores

e da presença de artefatos (Silva et al., 2017). Adicionalmente um ligeiro aumento dos teores de Cu corrobora as adições antrópicas no solo

Conclusões

As avaliações qualitativas e semiquantitativas com pXRF, equipamento ainda pouco utilizado na arqueologia brasileira se mostra bastante robusta para a avaliação de alterações químicas nas amostras de sedimentos e solos em especial de teores de Ti, Fe, Mn, Cu, Sr, com a vantagem de ser não destrutiva da amostra analisada. Os horizontes de solos antrópicos são um registro das atividades humanas e podem ser considerados artefatos arqueológicos. A preservação deste legado de civilizações pretéritas é dever da nossa sociedade.

Agradecimentos

A segunda autora agradece ao CNPq a bolsa de produtividade.

Referências

- ADALBERTO, P. P. **Brasil: Amazônia Xingu**. Brasília: Senado Federal, 2002. p. 382.
- CASTRO, A. *Um regime de opulência: grupos ceramistas da Volta Grande do rio Xingu*. Dissertação de Mestrado. Departamento de Antropologia, UFPA, Belém, 2020.
- COUDREAU, H. **Viagem ao Xingu**. Belo Horizonte: Itatiaia; São Paulo: Edusp, 1977. p. 166.
- FARIA, E. DA S. S. **Viagem Etno-histórica e Arqueológica ao Médio Xingu: Memória e História Indígena na Amazônia**. Tese de Doutorado. Universidade Federal do Pará: Belém, 2016.
- IBGE - EMBRAPA. **Mapa de solos do Brasil**. Rio de Janeiro: IBGE/EMBRAPA, 2001. mapa, color., 107 x 100 cm, escala 1:5.000.000.
- KALNICKY, D. J.; SINGHVI R. Field portable XRF analysis of environmental samples. **Journal of Hazardous Materials**, v. 83, p. 93-122, 2001.
- MELQUIADES, F. L.; BASTOS, R. O.; BIASI, G. E.; PARREIRA, P. S.; APPOLONI, C. R. Granulometry and moisture influence for in situ soil analysis by portable EDXRF. In V. R. Vanin (Ed.). AIP Conference Proceedings, 2011. **Anais**. v. 1351, n. 1, p. 317-320.
- NIMUENDAJU, C. Tribes of the lower and middle Xingu river. In: Julian H. Steward (ed.). **Handbook of South American Indians**. New York, 1948, 3: p. 213-243.
- NOGUEIRA, J. N.; TEIXEIRA, W. G.; VASQUES, G DE M. Uso de espectrômetro de fluorescência de raios X portátil (pXRF) para avaliação de teores de titânio (Ti) em amostras de solo. In Anais do Seminário Pibic Embrapa Solos - 2016-2017, **Anais**, 2017, p. 32-35. Rio de Janeiro: Embrapa Solos, 3p.
- SILVA, W. F. DO V., BARBOSA, L. A. DE S., SANTOS, M. F. DA S. **Programa de Estudos Arqueológicos e Educação Patrimonial da área de influência do Projeto Volta Grande, Senador José Porfírio, Pará**. 1ed. Belém: Inside Consultoria Científica, 2017, 635 p.
- SNETHLAGE, E. A travessia entre o Xingú e o Tapajoz. **Boletim do Museu Goeldi**, Belém, 1912, v. 7, p. 49- 92.
- STEINEN, K. von den. Durch Central-Brasilien: Expedition zur Erforschung des Schingú im Jahre 1884. F. A. **Brockhaus, Leipzig**, 1886, 440 p.
- STEINEN, K. von den. **Unter den Naturvölkern Zentral-Brasiliens. Reiseschilderungen und Ergebnisse der zweiten Schingú-Expedition 1887–1888**. Geographische Verlagsbuchhandlung von Dietrich Reimer, Berlin, 1894, 572 p.
- WEINDORF, D.C.; BAKR, N., ZHU, B. 2014. Advances in portable X-ray fluorescence (PXRF) for environmental, pedological, and agronomic applications. **Advances in Agronomy**, 2014, v. 128, p. 1-45.