



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM GEOLOGIA E GEOQUÍMICA**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**MINERALOGIA, QUÍMICA E AVALIAÇÃO DA FERTILIDADE
POTENCIAL DE FRAGMENTOS CERÂMICOS DE SÍTIO DE
TERRA PRETA: CAXIUANÃ, JURUTI, BARCARENA E QUEBRADA
TACANA**

Dissertação apresentada por:

GLAYCE JHOLY SOUZA DA SILVA

Orientador: Prof. Dr. Marcondes Lima da Costa

**BELÉM
2010**

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação(CIP)
Biblioteca Geólogo Raimundo Montenegro Garcia de Montalvão

S586m Silva, Glayce Jholy Souza da

Mineralogia, química e avaliação da fertilidade potencial de fragmentos cerâmicos de sítio de terra preta: Caxiuanã, Juruti, Barcarena e Quebrada Tacana / Glayce Jholy Souza da Silva; Orientador: Marcondes Lima da Costa – 2010

xv, 94 f. : il.

Dissertação (Mestrado em Geoquímica e Petrologia) – Programa de Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Pará, Belém, 2010.

1. Cerâmica (Região Amazônica). 2. Arqueologia. 3. Terra Preta Amazônica (TPA). 4. Fertilidade. 5. Dessorção. I. Universidade Federal do Pará. II. Costa, Marcondes Lima da, *orient.* III. Título.

CDD 20. ed.: 738.09811



Universidade Federal do Pará
Instituto de Geociências
Programa de Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica

**MINERALOGIA, QUÍMICA E AVALIAÇÃO DA
FERTILIDADE POTENCIAL DE FRAGMENTOS
CERÂMICOS DE SÍTIO DE TERRA PRETA: CAXIUANÃ,
JURUTI, BARCARENA E QUEBRADA TACANA**

DISSERTAÇÃO APRESENTADA POR

GLAYCE JHOLY SOUZA DA SILVA

Como requisito parcial à obtenção do Grau de Mestre em
Ciências na Área de **GEOQUÍMICA E PETROLOGIA**

Data de Aprovação: **24 /06 /2010**

Banca Examinadora:

Prof. Marcondes Lima da Costa
(Orientador-UFPA)

Profª Dirse Clara Kern
(Membro-MPEG)

Profª Vanda Porpino Lemos
(Membro-UFPA)

Belém

Dedico este trabalho a toda minha família em que se inclui meu futuro marido Lucivaldo Valente e a meu orientador Marcondes Lima da Costa.

AGRADECIMENTOS

A Deus, a quem sempre recorremos nos momentos de dificuldades, e a quem sempre devemos agradecer por cada momento que nos é proporcionado, independente do grau de satisfação que alcançamos, pois Seu amor é incondicional e Sua sabedoria inquestionável.

Aos meus avós Raimunda e José Soares, meus pais Hélio e Maria Silva, meus tios Ivan, Raimundo e Ida Carmen por terem contribuído para minha formação. Às minhas irmãs Gisele, Glauce e Gray pela amizade e orações oferecidas a mim.

Ao meu amado noivo, amigo e confidente Lucivaldo Valente por todos esses anos que compartilhamos alegrias e tristezas, sonhos e realizações, por me reerguer com suas maravilhosas fé, amor e dedicação nos momentos infortúnios de minha vida.

Ao meu querido orientador, professor, educador Marcondes Lima da Costa pela oportunidade em trabalhar e conhecer pesquisa tão fascinante, pelos ensinamentos de caráter acadêmico e pelas lições de vida relatadas no dia-a-dia de nossa convivência.

Ao Grupo de Pesquisa Mineralogia e Geoquímica Aplicada, pelas reuniões comemorativas e não-comemorativas. Pela permuta de conhecimento e pela amizade, em especial, aos meus queridos amigos Gilberto da Silva Cruz, Mônia Carvalho, Suyanne Flávia e Vívian Cardoso por terem me oferecido amizade simples e desinteressada, por serem bons ouvintes e conselheiros, pelos bons momentos compartilhados dentro e fora de nosso ambiente de trabalho.

Aos professores e técnicos do Instituto de Geociências.

Ao Museu Paraense Emílio Goeldi pela oportunidade em realizar parte de minhas análises nas dependências de seus laboratórios. Ao José Berrêdo e Cristini Amarante pela ajuda e boa vontade na execução das análises.

A Capes pela concessão da bolsa de estudos. Ao Projeto de Pesquisa Assinaturas Geoquímicas Identificadoras de Terras Pretas Amazônicas apoiado pelo CNPQ (proc. 484986-2007-4) que financiou este trabalho.

A Scientia Consultoria Científica e ao Prof. Gaspar Morcote Rios (Universidade Nacional da Colômbia) por cederem as amostras investigadas neste trabalho.

RESUMO

Pequenas áreas com solos tipo Terra Preta Amazônica (TPA) estendem-se por toda a região amazônica. Dentre suas características mais marcantes destacam-se sua elevada carga de nutrientes e a presença de vestígios das sociedades que habitaram a região no período pré-colonial. Fragmentos de vasos cerâmicos são os mais frequentemente resgatados nestes solos. Os elevados conteúdos de fósforo nas TPA é há muito tempo relatado e estudos recentes mostram que os fragmentos também os contêm. A fim de relacionar a fertilidade das TPA à abundante presença dos fragmentos cerâmicos, este trabalho propôs-se a investigar a composição química e mineralógica bem como avaliar o caráter fértil dos fragmentos e sua capacidade em liberar nutrientes para o solo. Para este fim selecionou-se 44 fragmentos cerâmicos coletados em quatro sítios: Barcarena, Caxiuanã, Juruti no Pará e Tacana em Leticia-Colômbia. As análises mineralógicas foram realizadas por difração de raios x (DRX), e a determinação dos antiplásticos e dos aspectos texturais por microscopia óptica e eletrônica de varredura. A composição química total foi determinada por ICP-MS via fusão alcalina. A extração dos nutrientes fósforo, potássio, cálcio, cobre, zinco, manganês, magnésio, ferro e sódio foi feita com extrator Mehlich 1. Nos ensaios de dessorção foram utilizadas suspensões apenas contendo ácido cítrico (pH 4.5-5.5) em alusão à presença dos ácidos húmicos nos solos TPA. Os fragmentos contêm quartzo e metacaulinita como fases comuns e distinguem-se entre si pela presença de talco, calcita e hematita em fragmentos do sítio Raimundo; clorita em Quebrada Tacana e Barcarena; cristobalita em Raimundo e Quebrada Tacana. Os elevados conteúdos de SiO_2 e Al_2O_3 condizem com a mineralogia dominante, quartzo e caulinita; K_2O encontra-se como feldspatos e micas, especialmente em Juruti; CaO está em baixas concentrações, exceto em Raimundo devido à presença de conchas tanto nos fragmentos quanto no solo; enquanto P_2O_5 alcançou valores de 0.9, 2.9 e 4.7% nos fragmentos dos sítios Raimundo, Quebrada Tacana e Juruti, respectivamente, sem constatação de fase mineral cristalina; em Barcarena está praticamente ausente. A metacaulinita de natureza microcristalina a plásmica constatada sob microscópio óptico, constitui a matriz dos fragmentos. A natureza amorfa é indicada pela elevação de background observada na maioria dos difratogramas e a classificação como metacaulinita permitida pelos elevados conteúdos de SiO_2 e Al_2O_3 que juntos representam mais de 50% da composição química total. Os antiplásticos variaram de

acordo com a procedência dos fragmentos. Cariapé é comum nos fragmentos de Raimundo, Quebrada Tacana e Barcarena; cauxi nos fragmentos de Juruti; carvão em Quebrada Tacana, enquanto conchas restringem-se aos fragmentos de Raimundo. Os resultados para fertilidade mostraram que os fragmentos de Quebrada Tacana e Juruti destacam-se quanto aos níveis de $P_{\text{disponível}}$ alcançando 1045 e 2250 mg/dm^3 , respectivamente, enquanto as concentrações muito baixas desse nutriente foram verificadas nos fragmentos de Barcarena não ultrapassando 5 mg/dm^3 ; com referência ao $K_{\text{trocável}}$ todos os fragmentos apresentaram teores bastante elevados; as maiores variações foram encontradas para Zn, Mg, Mn; enquanto $Ca_{\text{trocável}}$ destacou-se em fragmentos do sítio Raimundo. Os ensaios para dessorção demonstraram que os fragmentos liberam nutrientes, especialmente o fósforo, encontrado em elevados teores nos fragmentos de Quebrada Tacana e Juruti, e que mesmo nutrientes como Ca e Mg, presentes em baixa concentração também sofrem dessorção. Estes resultados indicam que os vasos cerâmicos foram fabricados a partir de matéria-prima básica e comum, representada por quartzo e caulinita, ou seja, argilas. As variações mineralógicas são reflexos da geologia local e dos diferentes antiplásticos adicionados à pasta cerâmica. A caulinita presente em alguns fragmentos é um produto neoformado a partir da alteração sofrida pelo fragmento rico em SiO_2 e Al_2O_3 . A metacaulinita é produto da queima da matéria-prima (rica em caulinita). Os diferentes antiplásticos adicionados podem ser relacionados à preferência de cada povo ou disponibilidade na região, cuja importância para fabricação de materiais cerâmicos era conhecida. Os fragmentos apresentam teores de nutrientes favoráveis à agricultura, com destaque para fósforo (exceto em Barcarena) e potássio. Além disso, são capazes de liberá-los na presença de um ácido orgânico, que é produto comum da decomposição da matéria orgânica e é exsudado pelas raízes de algumas espécies vegetais; indicando que o fragmento pode assumir o mesmo comportamento no solo.

Palavras-chave: Cerâmica (Região Amazônica). Arqueologia. Terra Preta Amazônica (TPA). Fertilidade. Dessorção.

ABSTRACT

Small areas with Amazonian Dark Earth (ADE) soils stretch across the Amazon region. Among its most striking features stand out the high nutrient content and contain human occupation remains. Ceramic fragments are the most frequently recovered in these soils. The high content of phosphorus in the ADE has long been reported and recent studies show that the fragments also contain them. In order to relate the fertility of the ADE to the abundant presence of ceramic fragments, this work aimed to investigate the chemical and mineralogical composition as well as evaluating the fertile character of the fragments and their ability to release nutrients to the soil. For this goal it was selected 44 ceramic fragments collected at four sites: Barcarena, Caxiuanã, Juruti and Tacana at Leticia in Colombia. The mineralogical analysis was performed by x-ray diffraction (XRD), and the determination of antiplásticos and textural aspects of optical microscopy and scanning electron microscopy. The composition was determined by ICP-MS via alkaline fusion. The extraction of the nutrients phosphorus, potassium, calcium, copper, zinc, manganese, magnesium, iron and sodium was performed with Mehlich 1. In the desorption tests were used only suspensions containing citric acid (pH 4.5-5.5) in allusion to the presence of humic acids in TPA soils. The fragments contain quartz and metakaolin as common stages and distinguish each other by the presence of talc, calcite and hematite fragments in Raimundo site; chlorite in Quebrada Tacana and Barcarena; cristobalite in Raimundo and Quebrada Tacana. The high content of SiO_2 and Al_2O_3 agree with the dominant mineralogy, quartz and kaolinite; K_2O composes the feldspars and micas, especially in Juruti; CaO are in low concentrations, except for Raimundo because of the presence of shells in both fragments and in the soil; whereas P_2O_5 reached values of 0.9, 2.9 and 4.7% in the fragments of the Raimundo, Quebrada Tacana and Juruti sites, respectively, without finding crystalline mineral phase; in Barcarena is virtually absent. The microcrystalline nature of the metakaolinite plasmic observed under an optical microscope, constitutes the matrix. The amorphous nature is indicated by the high background observed in most diffraction patterns and the classification as metakaolinite as permitted by the high content of SiO_2 and Al_2O_3 ; together they represent more than 50% of bulk composition. The tempers ranged from according to the origin of the fragments. Cariape is common in the fragments of Raimundo, Quebrada Tacana and Barcarena; cauxi in Juruti's fragments;

coal in Quebrada Tacana, while shells are restricted to fragments of Raimundo. The results for fertility showed that the fragments of Quebrada Tacana and Juruti stand out in the contents of available P reaching 1045 e 2250 mg/dm³, respectively, while very low concentrations of this nutrient were found in Barcarena fragments. With reference to exchangeable K all fragments showed high contents, the largest variations were found for Zn, Mg, Mn, while exchangeable Ca stood out in fragments of the Raimundo site. Tests for desorption prove that the fragments release nutrients, especially phosphorus, found in high contents in samples from the Quebrada Tacana and Juruti, and even nutrients like calcium and magnesium, present in low concentrations also undergo desorption. These results indicate that ceramic vessels were made from basic clayey raw material, common, represented by kaolinite and quartz, in other words clays. The mineralogical variations are reflections of local geology and the different tempers added to the ceramic. The kaolinite present in some fragments is a new-formed product from the changes experienced by the fragment rich in SiO₂ and Al₂O₃. The metakaolinite is a product of burned of raw material (rich in kaolinite). Different tempers added could be related to preference or availability of each people in the region, whose importance for the manufacture of ceramic materials was known. The nutrient contents of the fragments are favorable to agriculture, especially phosphorus (except in Barcarena) and potassium. Moreover, they are able to release them in the presence of an organic acid, which is common product of decomposition of organic matter and is exuded by the roots of some plant species, indicating that the fragment can assume the same behavior in the soil.

Key words: Ceramic (Amazon Region). Archeology. Amazonian Dark Earth (ADE). Fertility. Desorption.

SUMÁRIO

DEDICATÓRIA.....	iv
AGRADECIMENTOS.....	v
RESUMO.....	vi
ABSTRACT.....	viii
LISTA DE ILUSTRAÇÕES.....	xii
1 INTRODUÇÃO.....	1
1.1 APRESENTAÇÃO E OBJETIVOS.....	1
1.2 A CERÂMICA ARQUEOLÓGICA.....	2
1.2.1 Informações gerais.....	2
1.2.2 As cerâmicas de TPA.....	4
1.2.3 A presença de fósforo na cerâmica arqueológica.....	5
1.3 O FÓSFORO.....	7
1.3.1 Importância para agricultura, limitações, mobilização.	7
1.3.2 Formas de fósforo encontradas no solo.....	9
1.3.3 Técnicas empregadas para solubilização do fósforo.....	12
1.4 LOCALIZAÇÃO DAS ÁREAS DE ESTUDO.....	15
1.4.1 Sítio Raimundo (Caxiuanã)	15
1.4.2 Sítio Quebrada Tacana (Leticia/Colômbia)	15
1.4.3 Sítios Terra Preta 1 (TP1) e Terra Preta 2 (TP2) (Juruti)	15
1.4.4 Sítio Barcarena 8 (BA8) (Barcarena)	15
1.5 ASPECTOS FISIAGRÁFICOS.....	17
1.5.1 Clima.....	17
1.5.2 Vegetação	17
1.5.3 Solos.....	17
1.5.4 Aspectos geológicos.....	18
1.5.5 Relevô.....	18
2 MATERIAIS E MÉTODOS.....	18
2.1 ANÁLISES MINERALÓGICAS.....	19
2.1.1 Difração de raios X (DRX)	19
2.1.2 Microscopia óptica.....	19
2.1.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	20
2.2 ANÁLISES QUÍMICAS.....	20
2.2.1 Análise química total.....	20
2.2.2 Análise da fertilidade potencial.....	21
2.2.3 Experimento.....	23
2.2.3.1 Isotermas de dessorção.....	24
3 RESULTADOS.....	25
3.1 MINERALOGIA.....	25
3.1.1 Minerais identificados por DRX.....	25
3.1.2 Metacaulinita.....	26
3.1.3 Aspectos morfológicos e os antiplásticos.....	32
3.1.4 Fosfatos.....	36
3.2 COMPOSIÇÃO QUÍMICA.....	40

3.2.1 Elementos maiores.....	40
3.2.2 Elementos-traço.....	45
3.2.3 Elementos terras raras (ETR).....	59
3.2.4 Fertilidade potencial das cerâmicas.....	66
3.2.5 Experimento.....	72
3.2.5.1 Dessorção de fósforo.....	72
3.2.5.2 Dessorção de cálcio e magnésio.....	78
4 CONCLUSÕES.....	80
REFERÊNCIAS.....	82

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

FIGURAS

Figura 1 – Curva de disponibilidade de fósforo em função do pH do solo. Fonte: Moreira <i>et al.</i> (2007)	11
Figura 2 – Localização dos sítios arqueológicos Raimundo, Quebrada Tacana, Juruti e Barcarena 8. Fonte: Google 2010	16
Figura 3 – Fragmentos cerâmicos pulverizados em contato com solução Mehlich 1	22
Figura 4 – Filtração de cerâmica pulverizada para retirada de sobrenadante	22
Figura 5 - Minerais identificados por DRX em fragmentos cerâmicos do sítio Raimundo	28
Figura 6 - Minerais identificados por DRX em fragmentos cerâmicos do sítio Quebrada Tacana	29
Figura 7 - Minerais identificados por DRX em fragmentos cerâmicos do sítio Juruti	30
Figura 8 - Minerais identificados por DRX em fragmentos cerâmicos do sítio Barcarena 8	31
Figura 9 – Aspecto textural dos fragmentos cerâmicos por microscopia óptica	35
Figura 10 – (A) Imagem e análise química semiquantitativa obtida por MEV-SED de cariapé (fragmento QT-19, sítio Quebrada Tacana); (B) Imagem de cariapé disperso na matriz argilosa obtida por MEV (fragmento BA08-01, sítio Barcarena 8); (C) Imagem e análise química semiquantitativa obtida por MEV-SED da matriz argilosa com elevados teores de Si, Al, Mg e Fe enfatizando a presença de illita e ausência de P (fragmento BA08-03A / sítio Barcarena 8); (D) Fragmento T1-22 (sítio Raimundo)	37
Figura 11 – (A) Imagem e análise química semiquantitativa obtida por MEV – SED da matriz argilosa mostrando teores elevados de Al, Si, P e Fe (fragmento QT-27 / sítio Quebrada Tacana); (B) Imagem e análise química semiquantitativa obtida por MEV-SED de cariapé disperso na matriz argilosa mostrando teores de P mais elevados na matriz que no cariapé, e elevados teores de Ti, Fe e O (ilmenita) (fragmento QT-06 /sítio Quebrada Tacana)	38
Figura 12 – (A) Imagem e análise química semiquantitativa obtida por MEV-SED de cariapé na matriz argilosa mostrando teor de P mais elevado no cariapé que na matriz (fragmento QT-16 / sítio Quebrada Tacana); (B) Imagem e análise química semiquantitativa obtida por MEV-SED de várias espículas de cauxi inseridos na matriz argilosa mostrando elevados teores de P na matriz argilosa (fragmento JU2-TP2 / sítio Juruti)	39
Figura 13 – Diagramas ternários $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-PF}$, $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$, $\text{Na}_2\text{O-K}_2\text{O-CaO}$ e $\text{Na}_2\text{O-MgO-CaO}$	44

Figura 14 - Diagramas das concentrações de Ba-Sr x 10-Rb e Zn-As-Zn	55
Figura 15 – Correlações entre Al ₂ O ₃ e Ga; Fe ₂ O ₃ e V	56
Figura 16 – Diagramas de dispersão entre P ₂ O ₅ e os componentes (CaO, Al ₂ O ₃ e Fe ₂ O ₃) e elementos-traço (Sr e Ba)	57
Figura 17 – Correlações entre elementos-traço	58
Figura 18 - Normalização dos elementos terras raras (ETR) das cerâmicas dos sítios Raimundo (A), Quebrada Tacana (B), Juruti (C) e Barcarena 8 (D) em relação aos condritos	62
Figura 19 – Pares de correlação entre ETRT, ETRL, ETRP e o componente P ₂ O ₅	63
Figura 20 – Pares de correlação entre ETRT, ETRL, ETRP e Ba	64
Figura 21 – Pares de correlação entre ETRT, ETRL, ETRP e Sr	65
Figura 22 – Comparação entre os teores médios de nutrientes e micronutrientes nos fragmentos cerâmicos pertencentes a este estudo com solos tipo TPA da região de Caxiuanã e Juruti.	70
Figura 23 – Valores médios de P disponível nas cerâmicas arqueológicas pertencentes a este estudo comparados a valores de solos Latossolo Vermelho Escuro, Cambissolo e Latossolo Vermelho Amarelo Distrófico	72
Figura 24 - Forma molecular predominante do ácido cítrico em função do pH	74
Figura 25 – Isotermas de dessorção do fósforo em fragmentos cerâmicos. A e B) Quebrada Tacana; C e D) Juruti	77

TABELAS

Tabela 1 – Tipos de solos e culturas aos quais foram aplicados lodo de esgoto. Fonte: Galdos (2003)	13
Tabela 2 – Quantidade de amostras trabalhadas por sítio arqueológico	19
Tabela 3 – Métodos empregados nas análises químicas dos fragmentos cerâmicos	20
Tabela 4 – Amostras selecionadas para execução de experimento e suas respectivas massas	23
Tabela 5 – Volumes atingidos por gotejamento de solução de ácido cítrico em função do tempo	24
Tabela 6 – Composição mineralógica de fragmentos cerâmicos dos sítios Raimundo, Quebrada Tacana, Juruti e Barcarena 8	27
Tabela 7 – Composição química dos fragmentos cerâmicos do sítio Raimundo	41
Tabela 8 – Composição química dos fragmentos cerâmicos do sítio Quebrada Tacana	42
Tabela 9 – Composição química dos fragmentos cerâmicos do sítio Juruti	42
Tabela 10 – Composição química dos fragmentos cerâmicos do sítio BA8	42
Tabela 11 – Concentrações médias dos elementos-traço nos fragmentos cerâmicos dos sítios Raimundo, Quebrada Tacana, Juruti e Barcarena 8 comparados com os fragmentos cerâmicos do sítio Manduquinha (Caxiuanã), média crustal e folhelhos	45
Tabela 12 – Concentrações dos elementos-traço nos fragmentos cerâmicos do sítio Raimundo	48
Tabela 13 – Concentrações dos elementos-traço dos fragmentos cerâmicos do sítio Quebrada Tacana	51
Tabela 14 – Concentrações dos elementos-traço dos fragmentos cerâmicos do sítio Juruti	52
Tabela 15 – Concentrações dos elementos-traço dos fragmentos cerâmicos do sítio Barcarena 8	53
Tabela 16 – Concentrações médias dos elementos terras raras dos sítios Raimundo, Quebrada Tacana, Juruti e Barcarena 8	59
Tabela 17 – Concentrações dos elementos terras raras dos fragmentos cerâmicos do sítio Raimundo	60
Tabela 18 – Concentrações dos elementos terras raras dos fragmentos cerâmicos do sítio Quebrada Tacana	60

Tabela 19 – Concentrações dos elementos terras raras dos fragmentos cerâmicos de Juruti _____	61
Tabela 20 – Concentrações dos elementos terras raras dos fragmentos cerâmicos do sítio Barcarena 8 _____	61
Tabela 21 – Teores de nutrientes e micronutrientes dos fragmentos cerâmicos _____	68
Tabela 22 – Classes de interpretação de fertilidade do solo para K, Ca, Mg, SB, Zn, Mn Cu e P comparados aos teores médios dos fragmentos cerâmicos dos sítios Raimundo, Quebrada Tacana, Juruti e Barcarena 8 _____	69
Tabela 23 – Efeito de $[C_6H_7O_7]/[C_6H_8O_7]$ no pH _____	74
Tabela 24 – Concentrações de P (mg/dm ³) presentes nos extratos Mehlich 1 e de ácido cítrico (0,004M) determinados por espectrofotometria _____	76
Tabela 25 – Equações aplicadas aos modelos Langmuir e Freundlich para os respectivos fragmentos _____	77
Tabela 26 – Parâmetros de ajustes obtidos aos modelos Langmuir e Freundlich _____	78
Tabela 27 – Classes de interpretação de fertilidade do solo para Ca e Mg. Fonte: Alvarez apud Freire (2003) _____	79
Tabela 28 – Concentrações de Ca (cmol _c /dm ³) presentes nos extratos Mehlich1 e de ácido cítrico (0,004M) determinados por absorção atômica _____	79
Tabela 29 – Concentrações de Mg (cmol _c /dm ³) presentes nos extratos Mehlich1 e de ácido cítrico (0,004M) determinados por absorção atômica _____	79

1 INTRODUÇÃO

1.1 APRESENTAÇÃO E OBJETIVOS

O estilo de vida adotado pelo homem pré-histórico resultou na formação de numerosas áreas de solos com características excepcionais aos solos da região amazônica. Estes solos conhecidos como Terra Preta Arqueológica (TPA) detêm teores de nutrientes favoráveis ao desenvolvimento da agricultura, principalmente em escala de subsistência, permitindo-se o cultivo de mandioca, banana, milho, mamão, entre outros (Kern & Kämpf 1989; Kern 1996; Costa & Kern 1999; Erickson 2003; Kämpf & Kern 2005; Major *et al.* 2005; Lehmann & Rondon, 2006; Balliett 2007; Cunha *et al.* 2007; Kim *et al.* 2007; Moreira 2007; Basso & Kimura, 2008; Fraser & Clement, 2008). Os solos TPA também apresentam materiais que fizeram parte do cotidiano das sociedades antigas, na forma de fragmentos de vasilhas de diversas dimensões constituídas de massa cerâmica. Além de ferramentas a base de rochas que foram rudimentarmente fabricados, e quando perdiam sua utilidade eram descartados de forma aleatória misturando-se a outros tipos de entulhos, acumulando-se ao longo do tempo e atravessando-o até a atualidade (Pinto apud Kern 1996).

Outras características típicas de TPA são sua cor escura e presença de carvão, independentemente de sua profundidade a camada de TPA corresponde ao Horizonte A que concentra os indícios da ocupação humana (Hartt apud Kern 1996; Costa & Kern 1999; Kämpf & Kern 2005; Moreira 2007). Salvo algumas exceções, estes solos antrópicos localizam-se às proximidades de cursos d'água e altiplanos que permitiam uma visibilidade geral do entorno das tribos (Kern & Kämpf 1989; Kern 1996; Moreira 2007).

Perante a tantas diversidades, as TPA tem sido objetos de estudo há quase dois séculos. Muitas pesquisas sugerem hipóteses que expliquem o seu surgimento e a longevidade de seus atributos químicos e a mais aceita é de que estes solos seriam produtos de antigos assentamentos indígenas (Gorou 1950; Hilbert 1955; Meggers & Evans 1957; Sombroek 1966; Simões 1972; Simões 1982; Pereira *et al.* 1986; Corrêa 1987; Simões & Corrêa 1987; Simões & Kalkmann 1987; Simões & Machado 1987; Kämpf & Kern 2005; Cunha *et al.* 2007; Basso & Kimura, 2008; Cunha *et al.* 2009). Esta hipótese se fortaleceu com as pesquisas de Kern 1996; Kern & Costa 1997a, 1997b, 2001; Lima 2001; Lima *et al.* 2002; Kämpf *et al.* 2003, Kern *et al.* 2004, a partir de dados arqueológicos e pedológicos.

Entretanto, aspectos relacionados à fertilidade destes solos ainda não foram esclarecidos. Sabe-se que são utilizados ao longo de décadas para agricultura de subsistência, e que mesmo sem qualquer prática de manejo os teores de seus nutrientes mantêm-se aparentemente inalterados (Kämpf & Kern 2005; Ruivo *et al.* 2009).

Entender a complexidade dos solos tipo TPA, requer estudos mais profundos acerca de todos os seus constituintes, tais como os fragmentos cerâmicos. Estudos químicos e mineralógicos evidenciam a composição de sua matéria-prima, essencialmente argilas, quartzo e antiplásticos diversos (fragmentos de rochas, cariapé, cauixi, restos de cerâmicas triturados, concha e carvão) (Coelho *et al.* 1995 e 1996; Kern & Costa 2001; Costa *et al.* 2004). Sabe-se que apresentam teores significantes de nutrientes e que em alguns casos até superam os existentes no solo, com destaque para P_2O_5 com média de 1% (Kern 1996). No entanto, esses valores não são retratados mineralogicamente e por isso acredita-se que sua origem esteja relacionada ao seu uso. Descarta-se a presença de apatita pela desproporcionalidade entre fósforo e cálcio, existindo apenas como fosfatos amorfos de ferro e alumínio. Estes teores seriam conseqüências dos hábitos alimentares dos povos pré-coloniais que consumiam alimentos ricos em proteína, conforme proposto por Costa *et al.* (2004). Vale ressaltar, porém que os vasos cerâmicos não eram utilizados exclusivamente como utensílios de cozinha, mas possuíam variadas utilidades.

Na tentativa de melhor entender a interação entre os fragmentos cerâmicos e a TPA, o presente trabalho tem como objetivo principal avaliar uma possível contribuição dos fragmentos cerâmicos contidos nos solos TPA para a fertilidade destes solos, a partir de dados químicos, mineralógicos e de fertilidade. Será possível também através do emprego conjunto destas técnicas estimar a provável temperatura de queima alcançada pelas peças cerâmicas durante a cocção, bem como avaliar a interferência da escolha dos antiplásticos sobre a qualidade da queima e conseqüentemente sobre a qualidade do produto final. Através do estudo mineralógico destes fragmentos poder-se-á identificar a provável matéria-prima distinguindo-a de fases neoformadas.

1.2 A CERÂMICA ARQUEOLÓGICA

1.2.1 Informações gerais

As constantes descobertas de sítios arqueológicos evidenciam a existência de sociedades antigas por vários locais da Terra. Para os arqueólogos, o comportamento do homem pré-histórico pode ser compreendido a partir da variedade de vestígios de sua

cultura material, podendo ser pegadas, pinturas e gravuras em rochas, ferramentas, fragmentos cerâmicos, entre outros, cuja integridade depende das condições intempéricas a que são expostos. Esses vestígios tornam-se importantes objetos de investigação capazes de revelar as características de um povo (Ruvalcaba-Sil *et al.*, 1999, Alves 2002; Tomazetti 2003; Gilboa *et al.* 2004; Cardoso *et al.* 2005; Hardy 2006; Jácome 2006; Vaughn *et al.* 2006; Duwe & Neff 2007; Guerra 2008).

Trabalhos realizados a nível mundial e no Brasil mostram as diferenças entre os diversos povos antigos, evidenciando-se a existência de povos mais evoluídos que outros, mesmo que coexistindo em um determinado período ou mesmo em regiões próximas. E, se não todas, mas pelo menos a maioria apresenta algo em comum, a prática de fabricação e uso de materiais cerâmicos para inúmeras utilidades. A cerâmica está entre as inovações tecnológicas mais antigas e mais significativas da história da humanidade (Kirch 2001; Broekmans *et al.* 2004; Santos *et al.* 2006; Costa 2008; Bayewitz *et al.* 2009).

Não se sabe com exatidão quando se descobriu que misturando argila a água e aquecendo ou queimando a massa, poderia obter-se uma peça com o formato desejado, mas sabe-se que estatuetas a base de argila foram encontradas na Tchecoslováquia datando de 30000 AP, os primeiros vasos cerâmicos conhecidos pertencem à cultura Jomon do Japão e datam de 10000 AP (Kirch 2001).

A cerâmica é uma das poucas heranças que resistem a atuação do tempo, por isso são exaustivamente estudadas a fim de se buscar respostas sobre o modo de vida das populações antigas, entender sua tecnologia e suas utilidades podem inferir questões sobre a economia, estrutura social e comportamento do homem há muitos anos atrás, esse material utilizado em grande maioria para fins domésticos, apresenta características concernentes à personalidade de cada povo, variando o modo de fabricação, técnicas de decoração, formatos, tamanhos e utilidades (Ruvalcaba-Sil *et al.* 1999; Alves 2002; Tomazetti 2003; Cardoso *et al.* 2005; Hardy 2006; Jácome 2006; Santos *et al.* 2006; Vaughn *et al.* 2006; Duwe & Neff 2007; Warner 2007; Barreto 2008; Guerra 2008).

Aspectos físicos como forma e decoração revelam informações culturais das sociedades, a reconstituição das formas dos vasos é um processo que muitas vezes não pode ser efetivado, devido ao desgaste intenso sofrido pelas peças cerâmicas. Quando possível, a reconstituição do formato dos vasos pode indicar a funcionalidade que possuíam, se foram utilizados para transporte, armazenamento ou cozimento de alimentos, decoração, práticas funerárias ou cerimônias (Rice 1987 apud Warner 2007; Kirch 2001;

Santos *et al.* 2006). Quando utilizada para alimentos, pode-se pressupor sua forma e capacidade volumétrica a partir do estado físico do alimento que indica o recipiente mais apropriado para seu processamento e armazenamento, vasilhas rasas dificultam a manipulação de alimentos líquidos; alimentos pastosos e sólidos requerem vasilhas que facilitem o acesso ao alimento, sendo necessárias formas de vasilhas com diâmetro largo, e assim por diante (Guerra 2008).

Além destas interpretações, os usos de análises químicas em conjunto com análises mineralógicas podem determinar a matéria prima que foi empregada para a confecção cerâmica, desde argilas, antiplásticos até pigmentos. Consequentemente pode-se especular a despeito da qualidade de queima, que é a etapa final da produção cerâmica. O tipo de queima sofrido pela cerâmica é externado por esta principalmente através da coloração obtida. A coloração escura pode indicar queima sob atmosferas de redução ou oxidação incompleta, e quando expressam cores vivas, como vermelho e amarelo, a queima pode ter ocorrido em meio completamente oxidante a temperaturas superiores a 900°C (Meggers & Evans, 1970; Machado 2006; Warner 2007; Bugoi *et al.* 2008; Tschegg *et al.* 2009).

Alguns trabalhos chamam atenção para deduções equivocadas que podem ser feitas a respeito da matéria prima original do processo de manufatura cerâmica. Pois há muitos casos em que os fragmentos sofrem contaminação química pela interação com o meio em que se encontram, ou perdendo seus constituintes originais (dissolução) ou adquirindo novos materiais (cementação), podendo também ocorrer substituição de minerais primários por fases secundárias (Maggetti 1982 apud Bugoi *et al.* 2008; Buxeda i Garrigós 1999; Buxeda i Garrigós *et al.* 2002; Homem 2006; Santos *et al.* 2006; Schwedt *et al.* 2006; Warner 2007; Maritan *et al.* 2009; Tschegg 2009). Por isso, essas investigações tornam-se crescente na arqueometria.

1.2.2 As cerâmicas de TPA

Como abordado no item anterior, fragmentos de cerâmicas são importantes ferramentas que auxiliam na investigação da vida do homem pré-histórico. Em solos de Terra Preta Arqueológica assim como em muitos sítios arqueológicos são encontrados em maiores proporções que artefatos líticos e carvão devido suas características físico-químicas que lhes proporcionam alta resistividade, portanto, estudá-los pode ser de grande significância na interpretação dos solos tipo TPA.

Alguns trabalhos referentes a aspectos mineralógicos, químicos e texturais foram realizados em fragmentos cerâmicos provenientes da região amazônica. Os sítios mais intensamente estudados em relação às cerâmicas são os localizados na região de Caxiuanã (Portel - PA), Silveira *et al.* (2002) apud Carmo *et al.* (2007) citou a existência de 27 sítios arqueológicos registrados nessa área. Coelho *et al.* (1995) e (1996), Kern *et al.* (1996) e (1997), Costa *et al.* (2004) estudaram fragmentos de cerâmica do sítio Manduquinha em seus aspectos texturais, físicos, químicos e mineralógicos. Estas pesquisas revelaram que de um modo geral, as cerâmicas dessa região foram confeccionadas com uso de antiplásticos variados como cariapé, cauixi, cacos de cerâmica moídos, fragmentos de rochas, concha e carvão; a matéria prima dada essencialmente por argilas é composta por argilominerais parcialmente cristalinos, encontrando-se também por técnica de DRX minerais como feldspatos, hematita, anatásio, em alguns casos anfibólio e talco.

A composição química relaciona-se à mineralógica pelos elevados teores de SiO_2 (com 70% do peso total) e Al_2O_3 (8,4%), relacionada a presença de quartzo e argilominerais, em contrapartida, obtiveram-se valores representativos de P_2O_5 (média de 1%) sem constatação de fase mineral correspondente (Coelho *et al.* 1995 e 1996; Kern, 1996).

Abordagem semelhante foi mensurada em dois sítios da região do Baixo Amazonas por Costa *et al.* (2004), em que os resultados mostraram certas diferenças em relação aos fragmentos de Caxiuanã, com a presença das fases minerais goethita e maghemita. Nestes artefatos os valores para P_2O_5 foram mais elevados que os encontrado em Caxiuanã, atingindo média de 2%. Neste caso, foi possível identificar minerais de fosfato como variscita-estregita e menos freqüentemente apatita e rhabdophana.

1.2.3 A presença de fósforo na cerâmica arqueológica

Os elevados teores de fósforo têm sido relatados com certa freqüência em cerâmicas arqueológicas. Bollong *et al.* (1993), ao estudarem cerâmicas da tribo Bushmen na África do Sul, determinaram através de análises de fluorescência de raios x elevados valores para Ca e P. Eles atribuíram os elevados valores de Ca à presença de ossos, conchas e caliche (calcrete). Os elevados valores de P_2O_5 foram relacionados ao processo de queima, que era realizado com o uso de esterco animal.

Maggeti & Ramstein (2002), também constataram a presença de fósforo nas cerâmicas arqueológicas da idade do bronze de Ipsach-Räberain. Os autores descreveram

que a cerâmica analisada apresentava camada externa vermelha e branca, e uma camada fina parcialmente cinza-azulada na superfície interna. As técnicas de SED e fluorescência de raios x revelaram elevados teores de Ca e P em ambas as camadas, confirmando através de difração de raios x a presença de hidroxiapatita $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$ no pigmento branco e vivianita $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ na parte correspondente a cor cinza azulado, acredita-se que o último seja um mineral secundário, produto da decomposição pós deposicional das cinzas de ossos. Esta interpretação foi sustentada pelas observações microscópicas que indicaram que a camada cinza azulado (vivianita) sobrepõe-se a camada branca (hidroxiapatita). A camada vermelha correspondia à hematita. Os resultados microscópicos excluíram a hipótese de que a camada branca tenha se depositado por acidente durante o processo de queima, mas sim a partir da aplicação de ossos calcinados antes da queima cerâmica. Essa ocorrência indica a utilização de cinzas de ossos durante a idade do Bronze, acreditando-se que essa prática tenha se estendido ao Neolítico.

Além de casos em que o fósforo é adicionado à matéria prima, existem muitos em que foi incorporado ao produto cerâmico de maneira não intencional, pelo simples contato com portadores de fósforo. Maritan *et al.* (2009) relata a presença de fósforo de origem primária e secundária em cerâmicas da Escandinávia durante a idade do ferro, as fases minerais de origem primária teriam origem em fragmentos de ossos adicionados à argila durante o processo de fabricação cerâmica, enquanto que a fase secundária seria originária da fase primária mencionada e não seria produto de uma contaminação geoquímica; Maritan *et al.* (2009) também menciona a abundância de fosfatos secundários em cerâmicas de Frattesina. Em cerâmicas provenientes de TPA, também há registros de teores consideráveis de fósforo. Coelho *et al.* (1995) e (1996), estudando fragmentos do sítio Manduquinha (Caxiuanã), detectou média de 1% de P_2O_5 , enquanto que Costa *et al.* (2004), detectaram média de 2% em cerâmicas do sítio Cachoeira-Porteira. Nas cerâmicas do sítio Manduquinha não foram identificadas minerais correspondentes ao fósforo, indicando que este estaria presente como fosfato amorfo de ferro e alumínio; enquanto que, em Cachoeira-Porteira além dos fosfatos associados a ferro e alumínio, também foi possível identificar pontualmente (MEV/SED) pequenos agregados de fosfato de cério (rhabdophana, $\text{CePO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$), além de pequenos fragmentos de ossos (constituídos de apatita) incorporados à cerâmica.

Para o caso das cerâmicas de TPA, a origem do fósforo é creditada aos hábitos alimentares dos povos indígenas, cuja incorporação do fósforo às cerâmicas teria ocorrido durante sua utilização, no preparo de alimentos ricos em proteína (Costa *et al.* 2004).

1.3 O FÓSFORO

1.3.1 Importância para a agricultura, limitações, mobilização

Grande percentagem dos solos agrícolas de clima tropical e subtropical apresenta deficiência em fósforo (Goedert *et al.* 1986; Magalhães 1986; Hinsinger 2001). Os teores estimados para os solos brasileiros não ultrapassam 10mg/Kg (Malavolta 1980). Por isso, costuma-se injetar grandes quantidades de adubos fosfatados para suprir as necessidades das culturas (Goedert *et al.* 1986; Magalhães 1986). Porém, a carência de fósforo está mais relacionada à sua elevada reatividade com os colóides do solo (Silva 2007), do que com as quantidades exigidas pelas culturas (Carvalho *et al.* 1995). Além disso, os solos brasileiros apresentam características que contribuem para a imobilização do fósforo no solo, como baixo pH, boa capacidade de retenção do fósforo e baixa carga de nutrientes (Moura *et al.* 2001). A mobilidade do fósforo no solo restringe-se aos 2 cm superficiais na maioria dos solos (Reis 2005) e está intrinsecamente relacionada aos valores de pH e tipo de solo (Hinsinger 2001).

A aplicação de adubos fosfatados proporciona resultados satisfatórios às culturas, principalmente no primeiro ano de cultivo (Lemos *et al.* 1987; Vale *et al.* 1993), quando o sistema radicular das plantas ainda em desenvolvimento somado à baixa mobilidade do fósforo pode cominuir o crescimento das plantas, evitando que atinja seu crescimento máximo (Oliveira *et al.* 2005), pois o fósforo é disputado tanto pelo solo quanto pela planta (Novais & Smyth 1999). Durante esse período o aproveitamento obtido a partir da aplicação de fósforo varia entre 5 a 20% (Vale *et al.* 1993). Valores estes, que tendem a diminuir com o passar do tempo (Santos *et al.* 2008), visto que, o fósforo remanescente será passível de formar compostos com diferentes energias de ligação, o que será dependente da natureza dos ligantes. Além deste percalço, a eficiência do fósforo também está relacionada ao clima, solo, tipos de cultura e fontes de fósforo. Estudos para avaliação do fósforo residual comprovam sua atividade, Stefanutt *et al.* (1995), avaliou o efeito do fósforo residual após aplicação de termofosfato magnésiano com variadas granulometrias e superfosfato simples granulado e concluiu que o uso de ambos na forma de pó possui efeito residual semelhante.

Solos que apresentam constante fluxo de água, seja por excesso de pluviosidade ou por existência de lençol freático às proximidades da superfície, deslocam o fósforo a pequenas profundidades através da desagregação e dissolução das partículas do solo (Sharpley 1985a) e garante a labilidade do fósforo a um tempo superior aquele existente em solos com pouca umidade (Silva 2007). Este comportamento é mais acentuado em solos com baixos teores de argila e matéria orgânica (Santos *et al.* 2008), que afetam a capacidade de retenção do fósforo no solo de formas distintas (Bhatti *et al.* 1998; Silva 2007).

Quanto ao tipo de cultura, muitos autores encontram resultados semelhantes para sistemas convencionais e não convencionais. Por outro lado, Oloya & Logan (1980), observaram por meio de extração seqüencial que o fósforo residual mantém-se mais disponível em sistemas convencionais que em não convencionais, resultados semelhantes foram obtidos por Holanda (1996). O Sistema Plantio Direto (SPD) surgiu há 40 anos com intuito de contornar problemas por erosão hídrica. Sua implementação atribui ao solo um aumento nos teores da matéria orgânica após 7 anos de execução nos 10 cm superficiais do solo, como conseqüências ocorrem alterações de pH, alumínio, nitrogênio, fósforo e outros nutrientes. No estado do Paraná, conduziu-se estudo em Latossolo Roxo e Terra Roxa Estruturada, constatando esse fenômeno e mostrando que é mais intenso quando comparado com Sistema Plantio Convencional (SPC). O que ocorre no SPD é um retardo da mineralização da matéria orgânica, pois o contato com o solo é mínimo, logo a ação dos microrganismos responsáveis por essa transformação é menos intensa. O fósforo apresenta comportamento diferenciado em SPC e SPD, no segundo caso os efeitos de adsorção normalmente sofridos pelo P são amenizadas devido a falta de cobertura, além disso, a acentuada presença de matéria orgânica forma fósforo orgânico menos reativo, concentrando-o nas camadas superficiais (Sá 1999).

O fósforo encontrado em solos jovens, como os Vertissolos, Chernossolos e Neossolos são oriundos do processo intempérico sofrido por minerais primários de fósforo. Já em Latossolos, o fósforo encontrado está sob a forma de compostos orgânicos e inorgânicos, os quais são subdivididos em fosfato lábil e não lábil (Santos *et al.* 2008).

Além dos teores de fósforo previamente existentes nos solos, também é importante levar em consideração o tipo de fertilizante escolhido. Dentre estes, os fosfatos naturais são os que apresentam o menor rendimento por possuírem os menores teores de fósforo, e são representados pelas apatitas com teores de 3% e fosforitas, cuja solubilidade em citrato de

amônio não ultrapassa os 5% (Coelho & Verlengia 1973; Moreira *et al.* 2002), também se encontram termofosfato (8%), superfosfato simples (9%) e superfosfato triplo (20%) (Moreira *et al.* 2002). A diversidade de adubos fosfatados se dá por obtenção a partir da apatita por acidulação ou por trituração. Por acidulação obtém-se o Fosfato Monoamônio (MAP), Diamônio (DAP), Superfosfato Simples (SSF) e Superfosfato Triplo (STF); enquanto que o fosfato natural é tratado simplesmente com moagem e concentração e os termofosfato com elevada temperatura da rocha fosfática. Apresentam diferentes solubilidades em diferentes soluções de variadas concentrações (Machado apud Santos *et al.* 2008).

Embora todos estes fatores interfiram na atuação do fósforo residual, Finger & Fontes (1995) e Stone & Moreira (2001) conduziram trabalhos sob as mais diversas condições e obtiveram resultados consideráveis à presença do fósforo residual.

1.3.2 Formas de fósforo encontradas no solo

De um modo geral, o fósforo pode estar presente no solo sob três formas: solúvel, complexado à matéria orgânica ou formando compostos com cátions como o ferro, alumínio ou cálcio (Lepsch 2002; Raij apud Silva 2007). Neste último caso originam-se compostos inorgânicos com baixa solubilidade, resultante da relativa estabilidade adquirida, o que torna as perdas de fósforo por lixiviação e volatilização bem remotas, porém possíveis de ocorrer ainda que em pequena escala em solos arenosos e a elevadas temperaturas, respectivamente (Silva 2007), permitindo que em outras condições seus resquícios permaneçam no solo (Silva 2007); portanto, são adsorvidos com elevada energia às partículas do solo ou precipitados (Novais & Smyth 1999), e sofrem um processo de liberação muito lento (Cruz *et al.* 1996). Já os compostos orgânicos do fósforo (que têm boa representatividade no solo) sofrem mineralização através da atuação de microrganismos, ou seja, são modificados a compostos inorgânicos (Raij 1991), é originário da decomposição de organismos animais e vegetais, inclusive microrganismos; a sua disponibilidade é garantida por determinados microrganismos que ao buscarem sua fonte de carbono, mineralizam o composto e conseqüentemente liberam o fósforo através da fosfatase (Santos *et al.* 2008). Credita-se então à forma solúvel do fósforo como a única que permanece disponível às plantas (Raij 1991), é representada pelos íons H_2PO_4^- e HPO_4^{2-} , e podem ocorrer de forma concomitante ou não, de acordo com o pH do solo (Silva 2007) (Figura 1). Sato *et al.* (2005), ao estudar os solos da Bahia do tipo Utissolo, verificou

que o pH do solo influencia tanto o processo de adsorção quanto o de dessorção de fósforo no solo, a adsorção diminui em mais de 10% e a dessorção aumenta com o aumento do pH. A ótima solubilidade do fósforo ocorre com pH de 5 a 6,5 (Reis 2005). Logo, entender o comportamento deste elemento no solo ajuda a desencadear o ciclo fósforo-solo-planta (Novais & Smyth 1999).

O fósforo é de fundamental importância no processo metabólico das plantas (Carvalho *et al.* 1995), principalmente na fase inicial de desenvolvimento, pois atua no sistema radicular maximizando a absorção da água e dos demais nutrientes (Filgueira 2000; Raij 1991). Apesar de apresentar pouca mobilidade nos solos o fósforo é altamente móvel nas plantas. A sua atuação na planta é determinante nos processos de fotossíntese, respiração, reprodução, entre outros de similar importância (Silva 2007). Este fato justifica as recomendações para que o fósforo seja utilizado em proporções mais elevadas que os outros constituintes do fertilizante NPK na época do plantio, mesmo sabendo-se que potássio e nitrogênio são consumidos em quantidades mais significativas (Vale *et al.* 1993).

De acordo com Yamada (1995), a importância do fósforo para a agricultura brasileira vai além do rendimento das produções, já que para atender a carência deste elemento faz-se necessário a importação de exorbitantes quantidades do mesmo. Pois mesmo o Brasil detendo algumas reservas de fosfato encontradas nos estados de Minas Gerais, São Paulo e Goiás, estas não são suficientes para suprir as necessidades das culturas, isso porque os fosfatos locais possuem baixa reatividade e por isso oferecem às plantas uma liberação muito fraca de P (Magnanti *et al.* 2006). Por consequência, comprometem-se os custos de produção e as fontes da matéria-prima (Moura *et al.* 2001). Para tanto, estudos relacionados a adubação fosfatada necessita obter respostas que otimizem o rendimento do fósforo pelas culturas (Fageria *et al.* 1990). Pois dentre os países detentores das reservas de fosfato estão Marrocos que é o que mais concentra reservas de fosfato no mundo, seguido pelos Estados Unidos, China e África do Sul (Silva 2007).

Para solos que não apresentam deficiência em fósforo, adicionar ou não adubos fosfatados não apresenta melhoria na produtividade (Fontes *et al.* 1997), em contrapartida quando se encontra teores distintos desse nutriente obtêm-se resultados compatíveis (Raij 1991). A imobilidade dos fosfatos varia de acordo com as peculiaridades de cada solo, sendo diretamente proporcional aos teores de argila (principalmente quando constituídas

por óxidos de Fe e Al) (Raij 1983; Torrent *et al.* 1994). O processo de adsorção de fósforo aos óxidos e hidróxidos de ferro e alumínio pode se dá de duas formas, a primeira consiste de atração eletrostática entre os fosfatos e a superfície dos óxidos e hidróxidos de ferro e alumínio, a segunda ocorre troca de ligantes entre os ânions OH^- por H_2PO_4^- com formação de ligação fortemente covalente. Esses processos de adsorção desenvolvem-se muito lentamente, o que explica a indisponibilidade de fósforo em solos recém adubados (Curi & Franzmeier 1984; McBride 1994; Silva 2007), e que será facilitada quanto menor for o grau de mineralização destes óxidos e hidróxidos (Santos *et al.* 2008). Por esta razão, a mobilidade dos fosfatos é favorecida em meios onde o pH é elevado (Raij 1983), pois as superfícies dos adsorventes ficam carregadas negativamente provocando repulsão entre estes e os fosfatos (Barrow 1985; Parfitt 1989), favorecendo simultaneamente a maior dessorção do fósforo e sua menor adsorção pelo solo (Sato 2005), pois em solos ácidos encontram-se frequentemente fosfatos de ferro, manganês e alumínio os quais são praticamente insolúveis em água (Moreira *et al.* 2007). Este comportamento ocorre em solos em que os teores de matéria orgânica são elevados, pois os radicais originados a partir dela revolvem os óxidos de Fe e Al, saturando a superfície destes, impedindo que fiquem livres para formar complexos insolúveis com os fosfatos (Heckrath *et al.* 1995; Havlin *et al.* 1999).

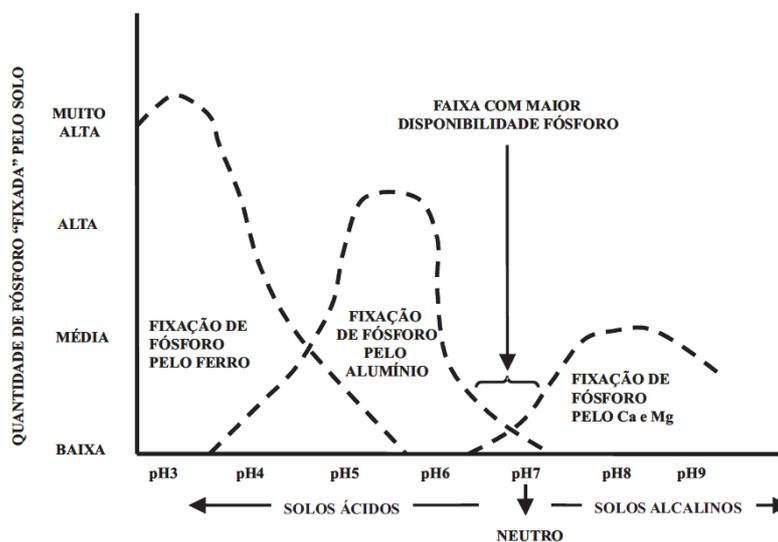


Figura 1 – Curva de disponibilidade de fósforo em função do pH do solo.

Fonte: Moreira *et al.* (2007).

1.3.3 Técnicas empregadas para solubilização do fósforo

Técnicas como a calagem é empregada na tentativa de contornar fatores que indisponibilizem o fósforo. A calagem é bastante utilizada e apresenta baixo custo e fácil aplicação. Consiste em elevar o pH de solos ácidos através do emprego de calcário, que além de ceder Ca^{+2} e Mg^{+2} ainda precipita os cátions Fe^{+2} e Al^{+3} a partir de reação com as OH^- , evitando que tais cátions reajam com os íons fosfatos, deixando-os em solução (Souza *et al.* 2008), diminui a toxidez por alumínio e manganês; estimula a atividade microbiana do solo e disponibiliza P, N, S e Mo (Oliveira *et al.* 2000). Essa prática é bem aceita na agricultura, porém deve ser avaliada de acordo com a fonte de fosfato utilizada em cada produção, pois, quando a adubação é realizada com fosfato natural, o pH atingido a partir da aplicação do calcário pode interferir negativamente a solubilização do fósforo, Almeida *et al.* (1999) calculam que o pH ótimo a ser obtido seja de 5,2 e afirmam que este é suficiente para minimizar a toxidez por alumínio (Magnanti *et al.* 2006). O objetivo primordial proporcionado pela calagem também pode ser obtido pela substituição total ou parcial do calcário por silicato de Ca ou Mg, já que o silício tende a ocupar os mesmos sítios de adsorção que o fósforo, o que gera uma competição entre os dois anions, favorecendo desta forma a dessorção do fósforo (Carvalho *et al.* 2000).

Outra técnica utilizada com o mesmo objetivo da calagem consiste na utilização de biossólidos, dentre os quais se podem citar o lodo de esgoto e o esterco animal (Silva 2007). O lodo é bastante utilizado nos Estados Unidos e Europa (Galdos 2003). Em Curitiba, de acordo com Silva (2007), são utilizados dois tipos, o lodo de esgoto calcado e o N - Virol Soil, os quais são obtidos a partir de cal hidratada e pó de forno de indústria de cimento, respectivamente. De um modo geral, o lodo de esgoto advém do tratamento de esgoto e seu emprego na agricultura torna-se crescente (Galdos 2003). O uso de resíduos para fins agricultáveis vem de longa data e tem sido retratado em trabalhos desde 1982, o primeiro a ser registrado foi a farinha de ossos, que continha cerca de 30% de P_2O_5 (Sengik 2003). A composição química do lodo de esgoto é totalmente dependente da origem do produto e do método de tratamento aplicado ao esgoto (Galdos 2003; Silva 2007), portanto é bastante variável. Muitos experimentos com lodos de esgoto foram conduzidos em variados tipos de solos e culturas (Tabela 1), e já foi implementado em produções de milho, pupunha, cana de açúcar e eucalipto (Galdos 2003), oferecendo resultados benéficos quanto ao fornecimento de fósforo, enxofre, cálcio e zinco, aumento de pH e diminuição da toxidez por Al (Silva 2007).

Tabela 1 – Tipos de solos e culturas aos quais foram aplicados lodo de esgoto.

Tipo de Solo	Cultura
Argissolo Vermelho Amarelo Distrófico	Cana de açúcar
Latossolo Vermelho Amarelo Distrófico Ácido	Eucalipto
Latossolo Vermelho Distroférico	Soja

Fonte: Galdos (2003).

Além disso, o lodo proporciona a diminuição da capacidade de adsorção do fósforo pelo solo, devido ao excesso de matéria orgânica presente que gera cargas competitivas ao fósforo pelos sítios de adsorção e proporciona melhora nas propriedades físicas do solo (Galdos 2003). Dessa forma, segue-se o preceito da influência da matéria orgânica sobre o comportamento do fósforo, pois sendo rica em carbono orgânico facilmente oxidável, gera ácidos como cítrico, oxálico e tartárico, os quais agem como complexantes do Al^{3+} de forma mais eficaz que outros tipos de ácidos gerados, melhorando a produtividade. Em detrimento ao fósforo, pesquisas mostram que a aplicação de lodo de esgoto tem oferecido respostas mais satisfatórias que o uso de superfosfato triplo em culturas de milho (Silva 2007).

A desvantagem em se utilizar este fertilizante orgânico encontra-se no modo como é efetuado o cálculo para definição da quantidade a ser inserida no solo. Pois é baseada apenas nos teores de nitrogênio contidos no lodo, isto se torna prejudicial porque a composição do lodo é representada por significativa presença de fósforo, que deve ser inserido em quantidades muito além das necessidades do solo e da cultura, podendo causar um futuro problema de poluição. Além do fósforo, o lodo contém também metais pesados e microrganismos patogênicos, o que infere que este tipo de bio sólido deve ser manipulado cautelosamente (Galdos 2003; Silva 2007).

Além de técnicas aplicadas pelo homem, algumas plantas também encontram meios de disponibilizar fósforo para si, pois segundo Hocking *et al.* (1997), algumas apresentam sistema radicular e acúmulo de pêlos radiculares que auxiliam na adsorção do nutriente; outras, a partir da ação conjunta com microrganismos conseguem excretar ácidos como cítrico, piscídico, malônico e oxálico, a fim de solubilizar o fósforo ligado ao Fe ou Al (Otani & Tanaka 1996; Silva 2007). Por isso, alguns estudos têm se dedicado a qualificar e

até quantificar esses ácidos, sabe-se que são produtos de compostos orgânicos como carboidratos, lipídios entre outros, e que ocorrem em boa parte dos solos cultivados (Silva *et al.* 2002). No trabalho desenvolvido por Silva *et al.* (2002), comprovou-se a presença de vários ácidos orgânicos nas rizosferas de plantas, encontrando-se os ácidos cítrico, oxálico, acético, butírico e propiônico. Esses ácidos estão presente em plantas como alfafa (*Medicago sativa* Urban), nabo (*Brassica napus*), tremoço (*Lupinus albus* L.), soja (*Glycine max* (L.) Merrill) e feijão (*Phaseolus vulgaris* L.). E ainda, de acordo com este trabalho, constatou-se que o ácido cítrico está entre os mais exsudados pelas rizosferas das plantas estudadas.

A existência de vários métodos de extração de fósforo é um indicativo da complexidade do elemento no solo. A execução dos métodos de extração sempre tenta simular o comportamento das raízes das plantas (Silva & Raij 1999), entretanto, é variável quanto ao tipo de solo e quanto às formas de fósforo. Com o método Mehlich 1, que é bastante utilizado por ser de fácil execução e baixo custo, consegue-se extrair o fósforo que está ligado principalmente ao fosfato de Ca, por exemplo, apatita, e tem menos eficácia para o fósforo ligado ao ferro e ao alumínio, como variscita-estregita, que são menos solúveis. Por isso, alguns autores como Campello *et al.* (1994) e Gatiboni *et al.* (2002), contestam a utilização de um único método de extração, o que seria justificado pelo fato de que o fósforo presente no solo encontra-se ligado a diferentes compostos e diferentes energias de ligação (Tiessen *et al.* 1992; Beck & Sanchez 1994; Daroub *et al.* 2000). Gatiboni *et al.* (2002), quantificou o fósforo disponível em Latossolo Vermelho Distroférico, de forma sucessiva utilizando diferentes extratores, pois afirma que uma única extração não é suficiente para estimar todo o fósforo lábil. Outro extrator bem conceituado é o ácido cítrico a 2%, pois a solubilidade de fósforo é bem acentuada, portanto há métodos que envolvem este ácido a fim de quantificar o fósforo disponível em solos. A Índia foi o primeiro país a reconhecer a importância do ácido cítrico estimulando seu uso em plantações de café a fim de provocar a liberação de nutrientes como fósforo, zinco e potássio (Silva *et al.* 2002), e também merece atenção por ser encontrado naturalmente, seja pela atuação conjunta de plantas e microrganismos, seja por produção conseqüente pelo uso de biossólidos.

1.4 LOCALIZAÇÃO DAS ÁREAS DE ESTUDO

1.4.1 Sítio Raimundo (Caxiuanã)

O sítio Raimundo (coordenadas centrais: 01°45'36.00"S e 51°26'34.3" O) localiza-se na região de Caxiuanã, às margens do rio Curuá. Apresenta uma área de 1,26 ha e um formato ligeiramente elipsoidal. Nesta região foi descoberto um grande número de sítios arqueológicos tipo TPA. Caxiuanã se situa nos municípios de Portel e Melgaço e dista cerca de 400 km a oeste de Belém (Figura 2).

1.4.2 Sítio Quebrada Tacana (Letícia/Colômbia)

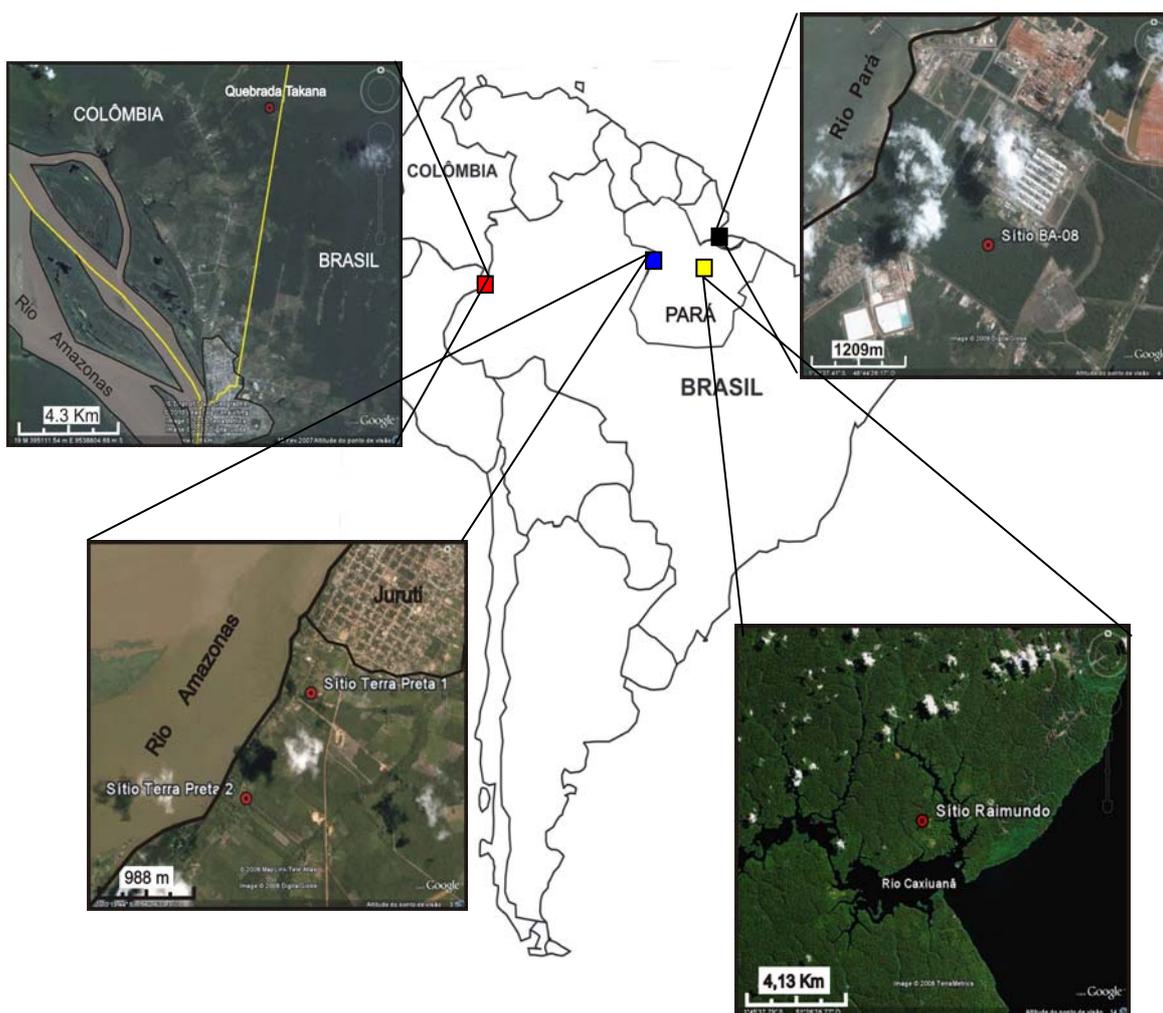
Este sítio está localizado ao norte da cidade de Letícia na Colômbia (4°07'09"S/69°55'16.1"O) próximo à fronteira com o Brasil (Figura 2). Possui uma área de 2 ha com profundidade variando de 10 a 50 cm e presença de material arqueológico (Ríos & Sícard 2007).

1.4.3 Sítios Terra Preta 1 (TP1) e Terra Preta 2 (TP2) (Juruti)

Os sítios arqueológicos TP1 (2°10'2"S e 56°5'59"O) e TP2 (2°10'19"S e 56°51'19"O) situam-se na margem direita do rio Amazonas no município de Juruti (Figura 2).

1.4.4 Sítio Barcarena 8 (BA8) (Barcarena)

O sítio BA8 (1°33'56"S/48°44'28"O) está localizado próximo ao complexo industrial ALBRÁS/ALUNORTE em área destinada à sua extensão (Figura 2). Possui uma área de 1,3 ha e profundidade máxima de 0,90 cm. De acordo com o relatório da Scientia (2008) os sítios foram afetados pelo crescimento urbano e decapagem do solo para obtenção de vias de acesso. Barcarena pertence à região metropolitana de Belém e possui intensas atividades industriais.



Legenda:

- Sítio Raimundo
- Sítio Quebrada Tacana
- Sítio Juruti
- Sítio Barcarena 8
- Fronteira Brasil - Colômbia

Figura 2 – Localização dos sítios arqueológicos Raimundo, Quebrada Tacana, Juruti e Barcarena 8.

Fonte mapa: www.produtosinteligentes.com.br/img/mapa_bras modificado.

Fonte imagens de satélite: Google (2010) modificado.

1.5 ASPECTOS FISIAGRÁFICOS

1.5.1 Clima

As regiões em que se encontram os quatro sítios arqueológicos estão sob clima tropical quente e úmido. As áreas do sítio Raimundo e Quebrada Tacana apresentam temperatura média anual de 26 °C, enquanto Barcarena 8 e Juruti estão entre 27 e 28°C, respectivamente. A umidade é elevada nos quatro sítios (>80%) e apresentam precipitação pluviométrica média anual de 1500 mm (sítio Raimundo), 2100 mm (Juruti) e 3000 mm (Quebrada Tacana e Barcarena 8) (Lima & Kobayashi 1988; Lucas 1997; Ríos & Sicard 2007; Cnec apud Costa 2008).

1.5.2 Vegetação

O sítio Raimundo apresenta floresta composta por vegetação de várzea, igapó, terra firme e densa flora aquática. Enquanto que no sítio Quebrada Tacana predomina uma vegetação secundária de quase meio século com espécies arbóreas variadas como Moraceae, Leguminosae, Euphorbiaceae e algumas espécies de palmas (Ríos & Sincard, 2007). A área abrangente ao sítio Juruti é composta por florestas que se diferenciam em Ombrófilas e Aluviais (Cnec apud Costa 2008). Barcarena 8 exibe vegetação que varia de capoeira baixa a secundária estabilizada (Scientia 2008).

1.5.3 Solos

O sítio Raimundo bem como outros sítios TPA da região de Caxiuanã encontram-se sobre Latossolos Amarelos formados a partir de sedimentos da Formação Alter do Chão. A maior parte dos solos correspondente a área do sítio Quebrada Tacana apresentam textura argilosa e são moderadamente bem drenados (Ríos & Sicard 2007). Em Juruti há ocorrência de Latossolos Amarelos de textura média e argilosa em associação à Neossolos Quartzarênicos originários provavelmente da Formação Alter do Chão que compreendem áreas não inundáveis (Cnec apud Costa 2008), em contrapartida, grande parte do sítio Barcarena 8 está representado por solos não hidromórficos com horizonte B latossólico bem evidente (Scientia 2008).

1.5.4 Aspectos geológicos

O sítio Raimundo (Caxiuanã) é formado por sedimentos correlacionáveis à Formação Alter do Chão, intensamente lateritizados. Há ocorrências de rochas tipo caulim e de sedimentos recentes presentes nas margens dos igarapés e da baía. Em Juruti os sedimentos sob a formação bauxítica são compostos de camadas argilosas, siltosas e arenosas de sedimentos clásticos compostos de caulim, quartzo e pequenas quantidades de óxidos de ferro e titânio, e são relacionáveis à Formação Alter do Chão (Lucas 1997). Quebrada Tacana localiza-se em uma paisagem correspondente a depósitos quaternários siltoargilosos (Ríos & Sincard, 2007). Barcarena 8 desenvolveu-se sobre solos derivados dos sedimentos Miocênicos-Pleistocênicos do grupo Barreiras, nos pequenos vales ao seu redor ocorrem sedimentos aluvionares do Quaternário.

1.5.5 Relevô

A oeste da baía de Caxiuanã (área do sítio Raimundo), o relevô caracteriza-se por interflúvios extensos e tabulares (Costa apud Montag *et al.* 2008). De acordo com as descrições de Ríos & Sincard (2007) o sítio Quebrada Tacana está situado em posição de terra aluvial baixa. A área de estudo em Juruti insere-se na Depressão do Amazonas e na Planície Fluvial e flúvio lacustre do rio Amazonas (IBGE apud Costa 2008) e ocupa terrenos comparativamente elevados. O sítio Barcarena 8 encontra-se em relevô plano de baixa altitude recortado pelo rio Dendê (Scientia 2008).

2 MATERIAIS E MÉTODOS

Para a realização do presente trabalho foram selecionados 44 fragmentos cerâmicos, distribuídos entre os quatro sítios (Tabela 2). Em Caxiuanã esses fragmentos foram coletados por Marciléia do Carmo durante as atividades de campo de seu trabalho de doutorado, sob orientação dos pesquisadores Prof. Dr. Marcondes Lima da Costa e Dr^a. Dirse Clara Kern, enquanto os do sítio Quebrada Tacana foram cedidas pelo Prof. Gaspar Morcote da Universidade Nacional da Colômbia. Os fragmentos de cerâmicas de Juruti e Barcarena 8 foram coletados durante o resgate de sítios arqueológicos nessas regiões pela empresa Scientia Consultoria Científica nos anos de 2006 e 2008, respectivamente.

Tabela 2 – Quantidade de amostras trabalhadas por sítio arqueológico.

Sítio	Quantidade de Amostra
Raimundo	20
Quebrada Tacana	15
Juruti	4
Barcarena 8	5
Total de Amostras	44

2.1 ANÁLISES MINERALÓGICAS

2.1.1 Difração de raios x (DRX)

As identificações das fases mineralógicas foram realizadas por difração de raios-X (DRX), em amostra total (método do pó), utilizando-se difratômetro de raios-x de marca PANalytical, modelo X'PERT PRO MPD (PW 3040/60), com Goniômetro PW 3050 (Theta/Theta) e com tubo de raios-x cerâmico de anodo de Cu ($K_{\alpha 1}$ 1,54 Å) para os fragmentos cerâmicos do sítio Raimundo (Caxiuanã) e de Co ($K_{\alpha 1}$ 1,7902 Å) para os demais, modelo PW3373/00, foco fino longo, 2200W, 60Kv. O detector utilizado é do tipo RTMS, X'Celerator. A aquisição de dados dos registros foi realizada com o software X'Pert HighScore versão 2.1b, também da PANalytical.

Os softwares e equipamentos utilizados na análise mineralógica por DRX pertencem ao Laboratório de Raios-X do Instituto de Geociências na UFPA.

2.1.2 Microscopia óptica

Esta técnica foi empregada com o objetivo de verificar espécies minerais, fases orgânicas (como os antiplásticos carvão, cariapé, cauixi) e textura da matriz argilosa, visando distinguir fases primárias e neoformadas. Para isso confeccionou-se um total de 14 lâminas delgadas sem lamínula subdividas entre os fragmentos dos quatro sítios, esta técnica foi executada no Laboratório de Laminação (LAM) do Instituto de Geociências da UFPA. As lâminas foram preparadas a partir de uma fina seção da amostra, obtida por serratriz manual de marca Hillquist para formação de tablete submetido a secagem em placa aquecedora de marca Fanem, modelo 186. Após esse procedimento, os tabletes ficaram em repouso por 24 horas em solução de resina de Haraldite (Araldite) da série GY257, álcool e endurecedor da série HY951.

Posteriormente, efetuou-se a colagem dos tabletes em placa de vidro, com realização de sucessivos desbastes até alcance da espessura desejada, finalizado com um corte na amostra.

As identificações das assembléias minerais e antiplásticos foram realizadas sob auxílio de microscópio ótico de marca Zeiss no Laboratório de Microscopia do Museu de Geociências da UFPa.

2.1.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV – SED)

Empregou-se esta técnica com o objetivo de se identificar fases minerais não detectadas por DRX ou por microscopia óptica, além de caracterizar os tipos de antiplásticos presentes na massa cerâmica, com caracterização química pontual. As análises foram efetuadas no laboratório pertencente ao Museu Paraense Emílio Goeldi (MPEG). Os fragmentos foram colocados em um suporte de alumínio e, em seguida, colocados em estufa com temperatura controlada ($\sim 30^{\circ}\text{C}$) e então metalizados com ouro sob auxílio do EMITEC K550, vácuo de 3×10^{-1} bar e corrente de 25 mA. Logo depois, foram analisados com auxílio de microscópio de marca LEO VP 1450, com operação totalmente controlada via software, quando se obtiveram imagens e análises químicas semiquantitativas, com um sistema de espectrometria de dispersão de raios-X (SED 500 DP).

2.2 ANÁLISES QUÍMICAS

2.2.1 Análise química total

A química total dos fragmentos (elementos maiores e traços) foi obtida através de processo de abertura total em fusão alcalina com tetraborato e metaborato de lítio e determinação por ICP-MS (Perkin Elmer Elan 6000 e 9000) no Laboratório AcmeLabs (Acme Analytical Laboratories Ltd.) (Tabela 3).

Tabela 3 – Métodos empregados nas análises químicas dos fragmentos cerâmicos.

Parâmetros	Métodos	Equipamentos	Laboratórios
Elementos maiores e traço	Fusão com tetraborato/metaborato de lítio	ICP-MS	AcmeLabs
P disponível	Extrator Mehlich 1	Espectrofotômetro	Análises Químicas-IG-UFPa
Na e K trocáveis	Extrator Mehlich 1	Fotômetro de chama	Análises Químicas-MPEG
Mg, Ca, Mn, Cu e Zn trocáveis	Extrator Mehlich 1	Absorção Atômica	Absorção Atômica-IG-UFPa

2.2.2 Análise da fertilidade potencial

Esta técnica foi empregada com intuito de se determinar as formas extraíveis de nutrientes e micronutrientes presentes nos fragmentos cerâmicos. As análises relacionadas à extração dos nutrientes e micronutrientes P, K, Zn, Cu, Fe, Mn, Ca e Mg foram realizadas nos laboratórios do Museu Paraense Emílio Goeldi (MPEG) e nos laboratórios de Análises Químicas e de Absorção Atômica do Instituto de Geociências da UFPa, baseando-se nos procedimentos adotados pela Embrapa (1999) (Tabela 4) salvo algumas alterações. Preparou-se solução de Mehlich 1 (HCl 0,05 M e H₂SO₄ 0,0125 M) também conhecida como duplo-ácida ou Carolina do Norte, a partir da mistura de ácido clorídrico 36,5% pureza e ácido sulfúrico 98% pureza. Pesou-se de 2,5; 3,5 e 4 gramas de amostras de cerâmicas inicialmente pulverizadas em gral de ágata. As amostras pesadas foram transferidas para erlenmeyer de 125 mL, adicionando-se volumes de 25, 35 e 40 mL de solução de Mehlich1 de acordo com as quantidades de amostras, mantendo-se a proporção amostra: solução de 1:10. Os erlenmeyer foram agitados em agitador horizontal por 5 minutos, posteriormente colocados em repouso por uma noite (Figura 3).

Para retirada de sobrenadante, utilizou-se funil e papel de filtro de marca Quanty e porosidade de 25 µm (Figura 4). Embora o método aplicado pela Embrapa (1999) não recomende a filtração, este procedimento fez-se necessário devido ao tamanho do grão e quantidade de solução muito pequena, que dificultou a separação de sobrenadante sem turbidez, além de proporcionar a obtenção de volume de extrato suficiente para determinação dos nutrientes de interesse.

O fósforo disponível foi determinado espectrofotometricamente em aparelho de marca DU-Spectrophotometer por meio de leitura da intensidade da cor do complexo fosfomolibdico; potássio e sódio por fotometria de chama e Zn, Cu, Fe, Mn, Ca e Mg por espectrofotometria de absorção atômica.



Figura 3 – Fragmentos pulverizados em contato com solução Mehlich 1.

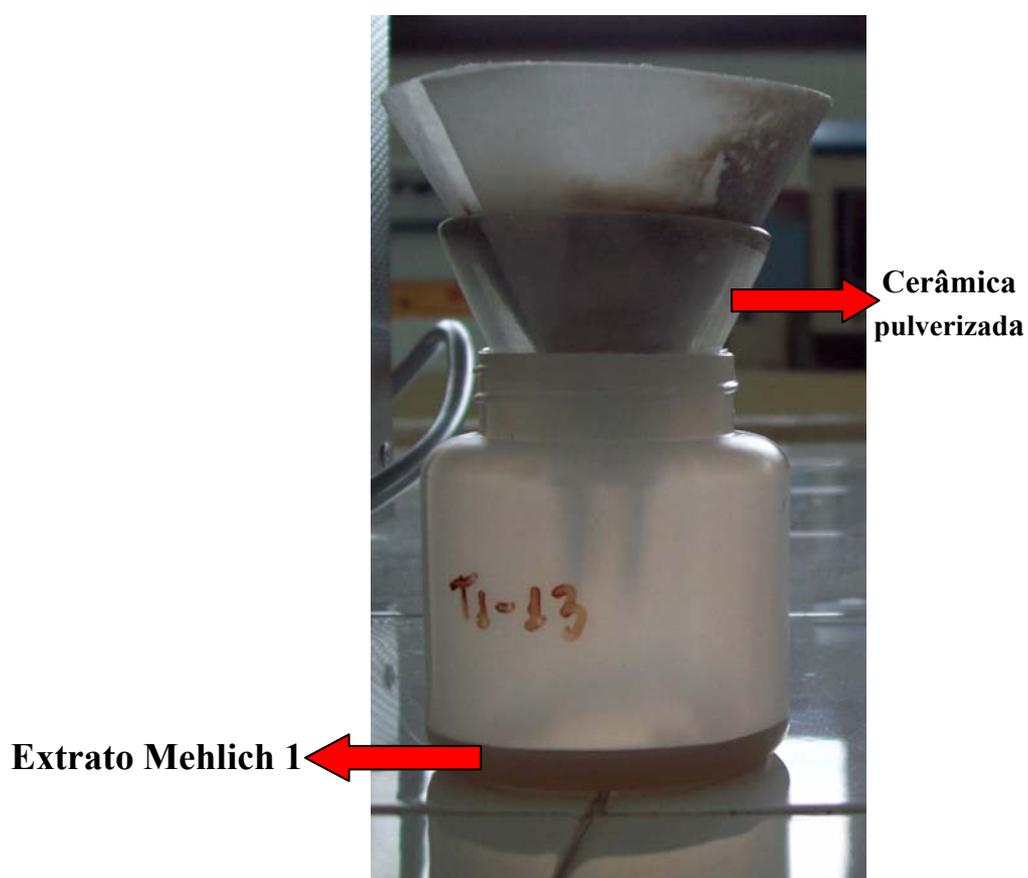


Figura 4 – Filtração de fragmentos pulverizados para retirada de sobrenadante.

2.2.3 Experimento

O principal objetivo do experimento foi avaliar a capacidade que as cerâmicas têm de liberar nutrientes essenciais ao crescimento de plantas, em especial o fósforo, que é o fator mais limitante nos cultivos.

O experimento foi conduzido nas dependências do Laboratório de Análises Químicas do Instituto de Geociências da UFPA. O ácido orgânico empregado no ensaio foi o cítrico ($C_6H_8O_7$). Para um conjunto de 11 frascos com tampa, devidamente higienizados e protegidos da luz com papel alumínio foram transferidos fragmentos de diferentes massas e procedências, separadamente (Tabela 4), 10 mL de solução de ácido cítrico 0,004M; e subseqüentes gotejamentos diários da mesma solução, atingindo-se volumes finais diferentes conforme a variação de tempo (Tabela 5). As condições físicas escolhidas foram de pH na faixa de 4,5-5,5 e temperatura ambiente. As retiradas das alíquotas para constatação da presença de nutrientes na solução foram realizadas ao longo de intervalos extensos (3 meses, 6 meses, 1 ano). Como os fragmentos apresentam características pulverulentas, foi efetuada a filtração do sobrenadante com uso de papel de filtro de marca Quanty e porosidade de 25 μ m. As determinações do fósforo foram executadas por colorimetria (Murphy & Riley 1962) e dos nutrientes Ca e Mg por absorção atômica.

Tabela 4 – Amostras selecionadas para execução do experimento e suas respectivas massas.

Sítio	Amostra	Massa de cerâmica (g)
Raimundo	T1-15	5,98
	T1-40/2	2,47
Quebrada Tacana	QT-18	2,34
	QT-22	3,01
Juruti	JU1-TP1	1,86
	JU2-TP1	3,17
Barcarena 8	BA08-02B	3,17
	BA08-03A	1,31

Tabela 5 – Volumes atingidos por gotejamento de solução de ácido cítrico em função do tempo.

Volume de ácido orgânico (mL)*	Tempo (dias)
11	3
13,5	30
45	120
60	240
60	360

* Volume final de solução atingida (cálculo efetuado a partir de gotejamento diário)

2.2.3.1 Isotermas de dessorção

A quantidade do íon dessorvido foi calculado pela diferença entre as concentrações da solução original e das concentrações das soluções filtradas que correspondem à concentração de equilíbrio. A quantidade de íon dessorvido por grama do dessorvente, Q , foi calculada através da equação (1):

$$Q = (C_i - C_e)V / M \cdot 1000 \quad (1)$$

Onde:

Q é a quantidade de íon dessorvido no equilíbrio por grama do dessorvente (mg g^{-1});

C_i é a concentração inicial da solução;

C_e é a concentração do íon em solução no equilíbrio (mg L^{-1});

V é o volume da solução usado no experimento (mL).

Obtiveram-se experimentalmente os coeficientes lineares e angulares das equações linearizadas de Langmuir e Freundlich (equações 2 e 3, respectivamente), plotando-se C_e versus C_e/q e $\log q$ em função $\log C_e$. Os coeficientes obtidos são substituídos nas equações 2 e 3 recalculando-se os respectivos valores de q de Langmuir (q_L) e de Freundlich (q_F). As isotermas (q_{exp} versus C_e) foram construídas usando o programa Excel 2007.

$$C_e/q = 1/K_L b + 1/b \quad (2)$$

Onde $1/K_L b$ é o coeficiente linear e $1/b$ é o coeficiente angular da reta

$$\log q = \log K_f + 1/n \log C_e \quad (3)$$

Kf é o coeficiente linear e $1/n$ é o coeficiente angular da reta.

3 RESULTADOS

3.1 MINERALOGIA

3.1.1 Minerais identificados por DRX

Os minerais identificados por análise de difração de raios-x mostram certa diversidade. Para os fragmentos cerâmicos do sítio Raimundo identificou-se quartzo, muscovita, illita, anatásio, microclínio, ortoclásio (Figura 5), além destes, foi possível identificar hematita, cristobalita, albita, talco e calcita (Figura 5, Tabela 6). Os fragmentos de Quebrada Tacana se distinguem dos fragmentos do sítio Raimundo não somente pela presença de clorita, caulinita e goethita, mas também por não terem sido identificados minerais como hematita, albita, talco e calcita presentes em alguns fragmentos do sítio Raimundo (Figura 6, Tabela 6). Enquanto que Juruti apresentou mineralogia composta de quartzo, feldspatos (ortoclásio, microclínio, albita), illita, muscovita e anatásio (Figura 7, Tabela 6). Os fragmentos de Barcarena 8 assemelham-se aos de Quebrada Tacana pela presença de clorita e caulinita (Figura 8, Tabela 6).

A composição mineralógica dos fragmentos cerâmicos do sítio Raimundo assemelha-se à dos fragmentos de outros sítios de Caxiuanã, exceto pela presença de anfibólio que foi identificado em fragmentos cerâmicos do sítio Manduquinha (Coelho *et al.* 1995 e 1996; Costa *et al.* 2004), e dos minerais cristobalita e calcita identificados em alguns fragmentos do sítio Raimundo. A presença de calcita ocorreu em apenas um fragmento do sítio Raimundo o que pode indicar temperatura de queima abaixo de 800/850°C (Cultrone *et al.* 2001; Broekmans *et al.* 2004, Buxeda i Garrigós & Ontiveros 2006; Trindade *et al.* 2009), pois sua origem está relacionada a inserção de conchas à massa cerâmica antes da queima. Da mesma forma os fragmentos dos sítios Quebrada Tacana e Barcarena 8 diferenciam-se dos fragmentos estudados por Coelho *et al.* (1995) e (1996) pela presença de clorita.

A origem da atual caulinita presente em alguns fragmentos cerâmicos dos sítios Quebrada Tacana e Barcarena 8 não estaria relacionada à matéria-prima que originou o fragmento e sim a um processo que ocorreu com o fragmento após o seu descarte. Durante o processo de fabricação cerâmica, a fase de queima promove a desidroxilação da caulinita presente na matéria-prima, provocando um rearranjo atômico dando origem a uma nova fase de natureza amorfa à DRX, a metacaulinita, portanto, baseado na decomposição

térmica da caulinita que se inicia a 500°C, exclui-se a possibilidade de que o mineral constatado nos fragmentos seja de origem primária (Fernández-Jiménez *et al.* 2008). Logo, a caulinita podendo ser um mineral tipo hidrotermal forma-se a partir da circulação de fluidos quentes (da Luz *et al.* 2005), no caso dos vasos cerâmicos o fluido é proveniente do cozimento de alimentos facilitado pela porosidade e permeabilidade da parede aluminosilicatada (alteração da massa argilosa perante cozimento), além disso, a caulinita também poderia ter-se originado pelo intemperismo pós descarte.

A fase metaestável de SiO₂ que corresponde a cristobalita encontra-se em alguns dos fragmentos cerâmicos dos sítios Raimundo e Quebrada Tacana como descrito anteriormente. Em muitos materiais citados na literatura como azulejos antigos cuja matéria-prima básica é a caulinita descrevem a formação da cristobalita a partir deste mineral como fase posterior a formação da mullita a elevadas temperaturas ou a partir do quartzo (Mollah *et al.* 1999; Sanjad *et al.* 2004; da Luz *et al.* 2005; Corrêa 2007; Fernández-Jiménez *et al.* 2008). Embora os fragmentos cerâmicos aqui estudados sejam constituídos por essa matéria-prima, observações realizadas sob microscopia óptica denunciam uma zona de transição entre o antiplástico de origem orgânica denominado cariapé (cuja constituição básica é predominantemente sílica amorfa) e a matriz argilosa, esta zona ou borda evidencia a formação da cristobalita a partir deste antiplástico (Figura 9a).

3.1.2 Metacaulinita

Na maioria das figuras de 5 a 8 se observa como a elevação do background que pode ser interpretado como a presença de fases amorfas ou de baixa ordem cristalina interpretado como argilominerais do tipo 1:1 (caulinita), mineral mais comum em matéria prima para cerâmica, que sofreu desidroxilação desorganizando a estrutura da caulinita a partir da queima a que foram submetidos os fragmentos cerâmicos tornando-a amorfa a DRX (metacaulinita). Comparando-se os difratogramas obtidos para os fragmentos cerâmicos na posição $2\theta=12,5\text{\AA}$ com os resultados de Pereira *et al.* 2005 que calcinou caulim Monte Pascal a 700°C por 6 horas percebe-se que este caulim exibe claramente um pequeno ombro enquanto que os fragmentos mostram-se mais amorfizados. Esse diferencial pode implicar que os fragmentos foram submetidos a temperaturas de queima superiores a 700°C ou a um ciclo de queima superior a 6 horas. A presença de metacaulinita é retratada pela predominância de SiO₂ e Al₂O₃ que juntos representam mais

de 50% da composição química total nos fragmentos de todos os sítios estudados. A formação da metacaulinita a partir da caulinita é comum e é regida de acordo com equação (1), sua formação ocorre a temperaturas que podem variar de 450°C a 950°C, dependendo dos outros constituintes que compõem a matéria-prima (Lira *et al.* 1997; Silva & Garla 1999; Oliveira *et al.* 2004; Sanjad *et al.* 2004; Pereira *et al.* 2005; Correia *et al.* 2006; Coelho *et al.* 2006; Pinheiro *et al.* 2007; Trindade *et al.* 2007; Fernández-Jiménez *et al.* 2008; Nascimento 2009; Siddique & Klaus 2009; Janotka *et al.* 2010). Além da metacaulinita o background também se relaciona aos antiplásticos adicionados intencionalmente à massa cerâmica como cariapé (Figuras 9a e 10b) e cauixi (Figura 12b), constituídos de sílica amorfa. Este comportamento foi observado por Costa *et al.* (2003) apud Costa *et al.* (2009) e Costa *et al.* (2009) em fragmentos cerâmicos do Alto Solimões, Baía de Caxiuanã, Bragança, Cachoeira-Porteira e Quatipuru.



Tabela 6 – Composição mineralógica de fragmentos cerâmicos dos sítios Raimundo, Quebrada Tacana, Juruti e Barcarena 8.

Minerais/Sítios	Raimundo (20)	Quebrada Tacana (15)	Juruti (4)	Barcarena 8 (5)
anatásio	xxx	xxx	xxx	xxx
quartzo	xxx	xxx	xxx	xxx
crystalita	x	x	—	—
caulinita	—	x	—	x
metacaulinita*	xxx	xxx	xxx	xxx
muscovita	x	xxx	xx	xx
illita	xxx	—	xx	x
feldspatos	x (Ab e Or); xxx (Mc)	xxx (Mc)	x (Ab); xx (Mc, Or)	xxx (Mc e Or)
hematita	xx	xx	xx	xx
outros	x (Tlc e Cal)	xxx (Chl)	—	xxx (Chl)

* caulinita calcinada

(Ab) albita; (Or) ortoclásio; (Mc) microclíneo; (Tlc) talco; (Cal) calcita; (Chl) clorita; (20) quantidade de amostras

x pouco abundante

xx abundante

xxx muito abundante

— não identificado

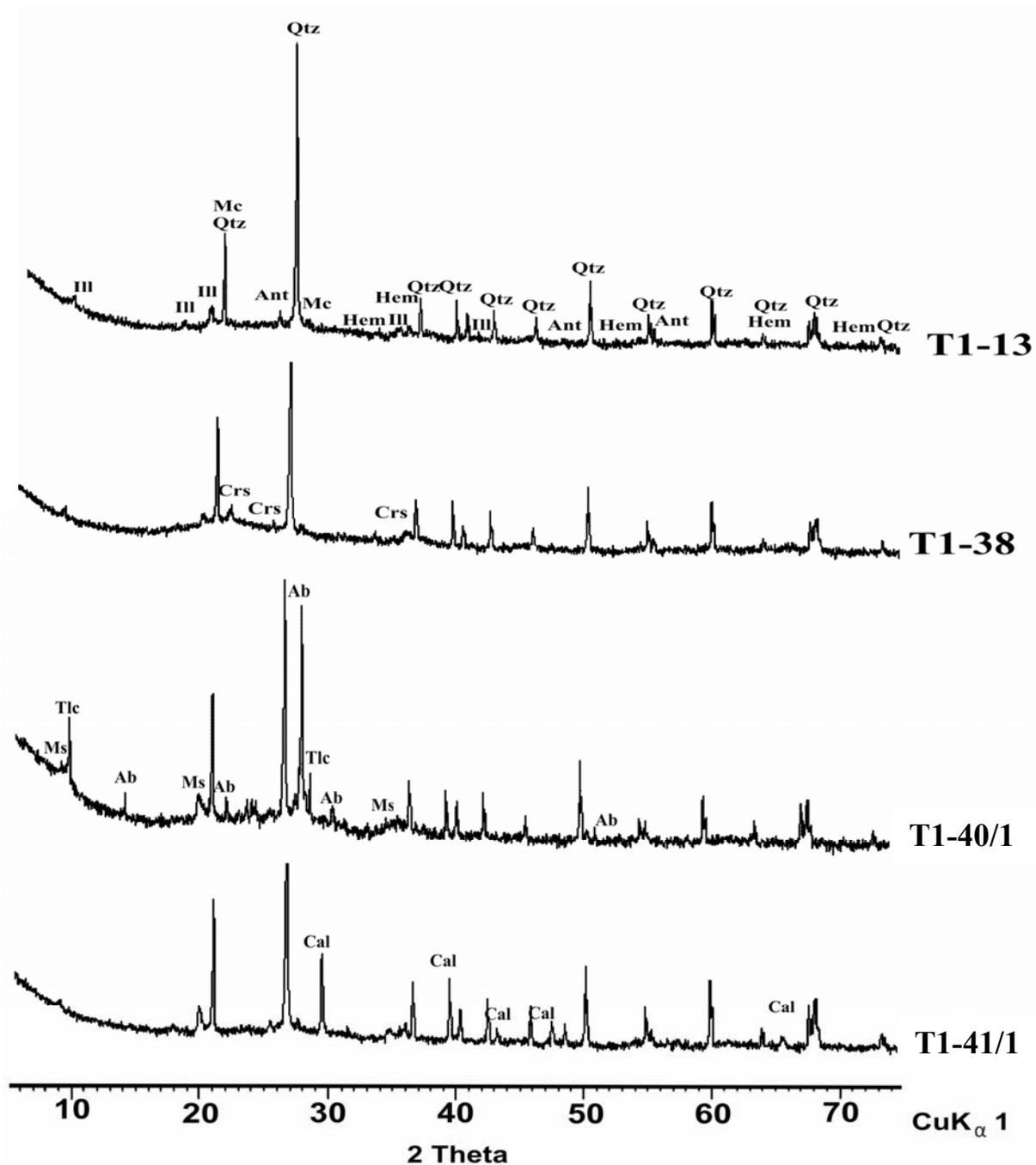


Figura 5 - Minerais identificados por DRX em fragmentos cerâmicos do sítio Raimundo: anatásio (Ant); albita (Ab); calcita (Cal); cristobalita (Crs); hematita (Hem); illita (Ill); microclíneo (Mc); muscovita (Ms); talco (Tlc); quartzo (Qtz).

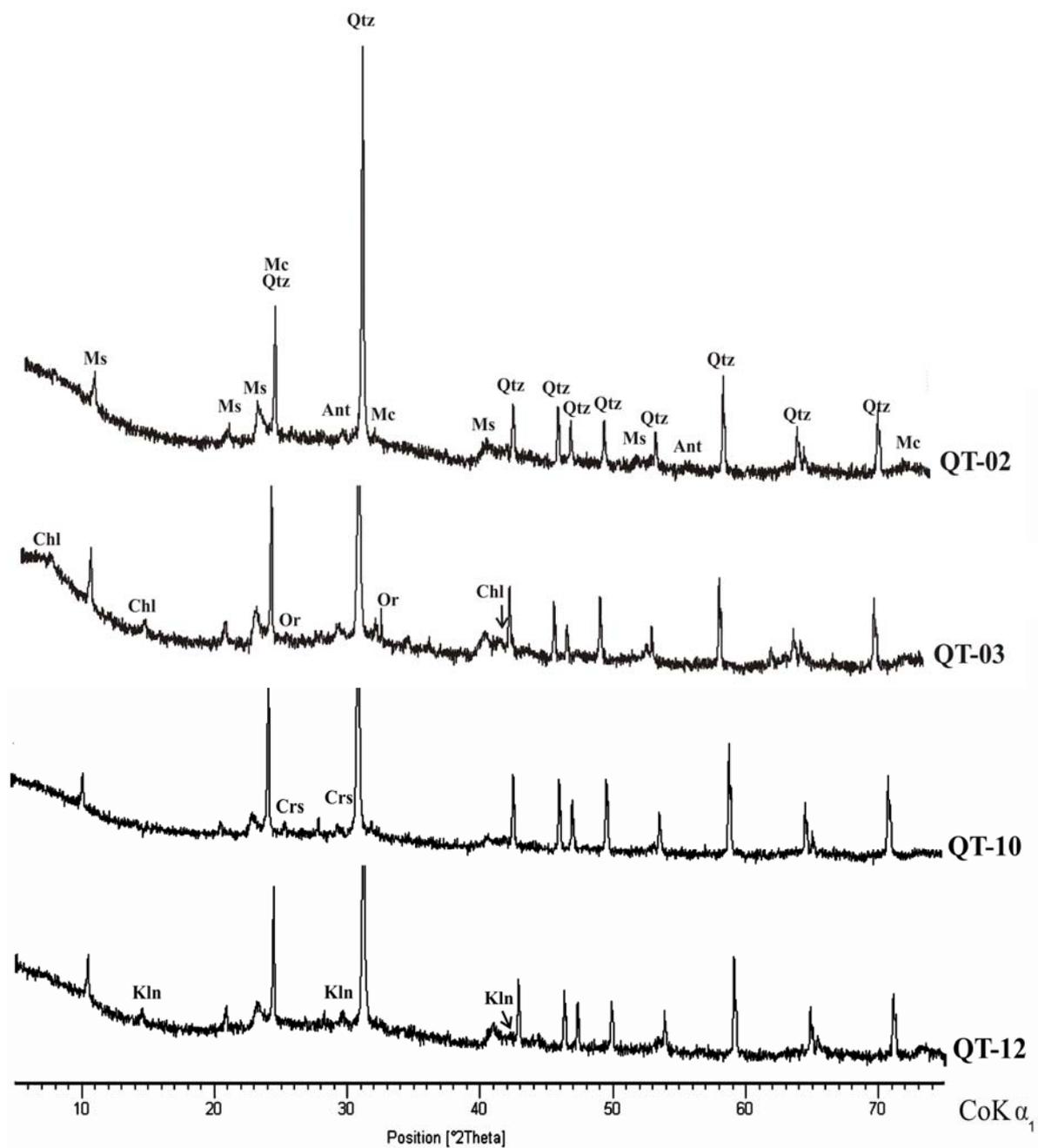


Figura 6 - Minerais identificados por DRX em fragmentos cerâmicos do sítio Quebrada Tacana: anatásio (Ant); clorita (Chl); cristobalita (Crs); caulinita (Kln); microclíneo (Mc); muscovita (Ms); ortoclásio (Or); quartzo (Qtz).

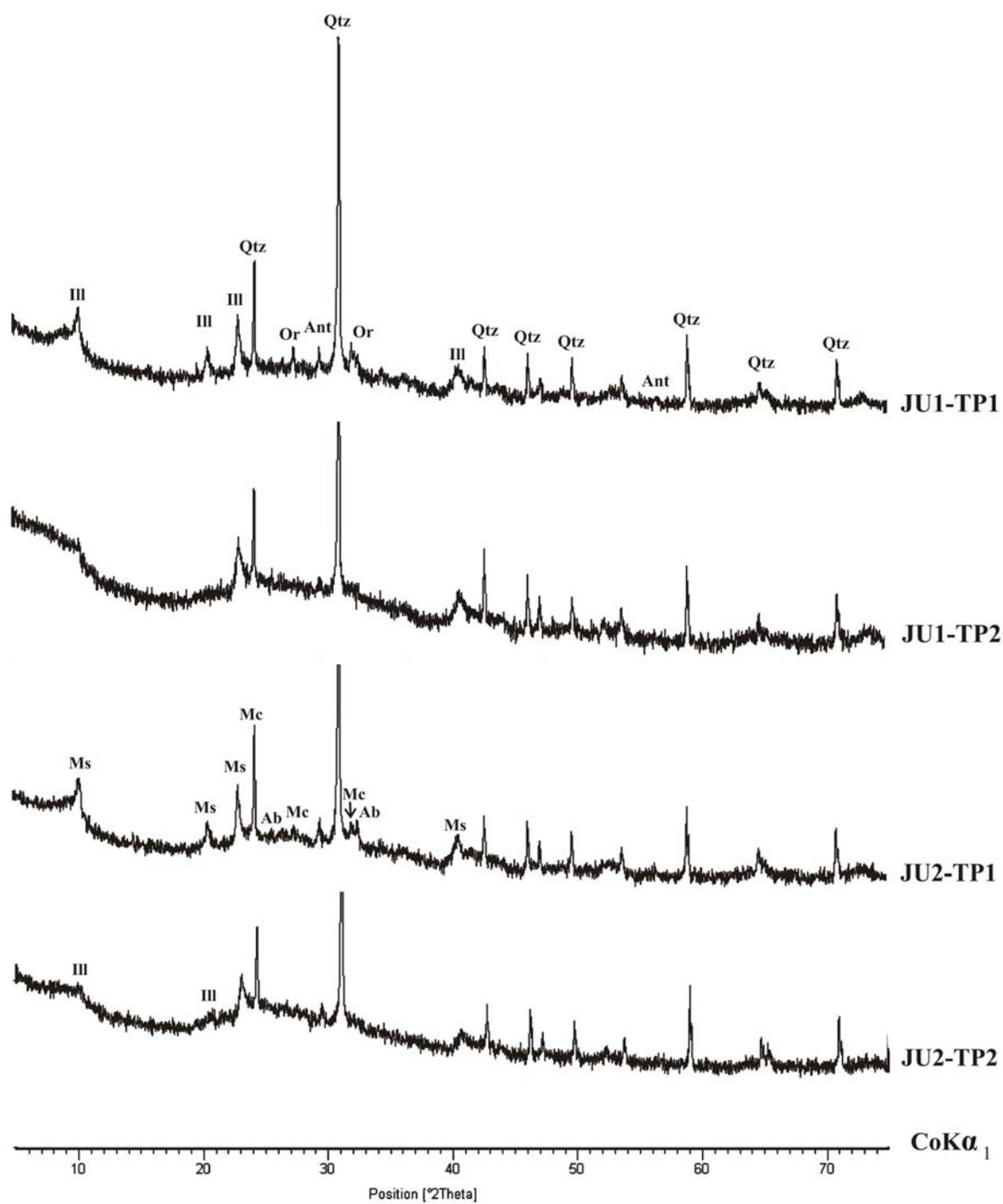


Figura 7 - Minerais identificados por DRX em fragmentos cerâmicos do sítio Juruti: albita (Ab); anatásio (Ant); illita (Ill); microclíneo (Mc); muscovita (Ms); ortoclásio (Or); quartzo (qtz).

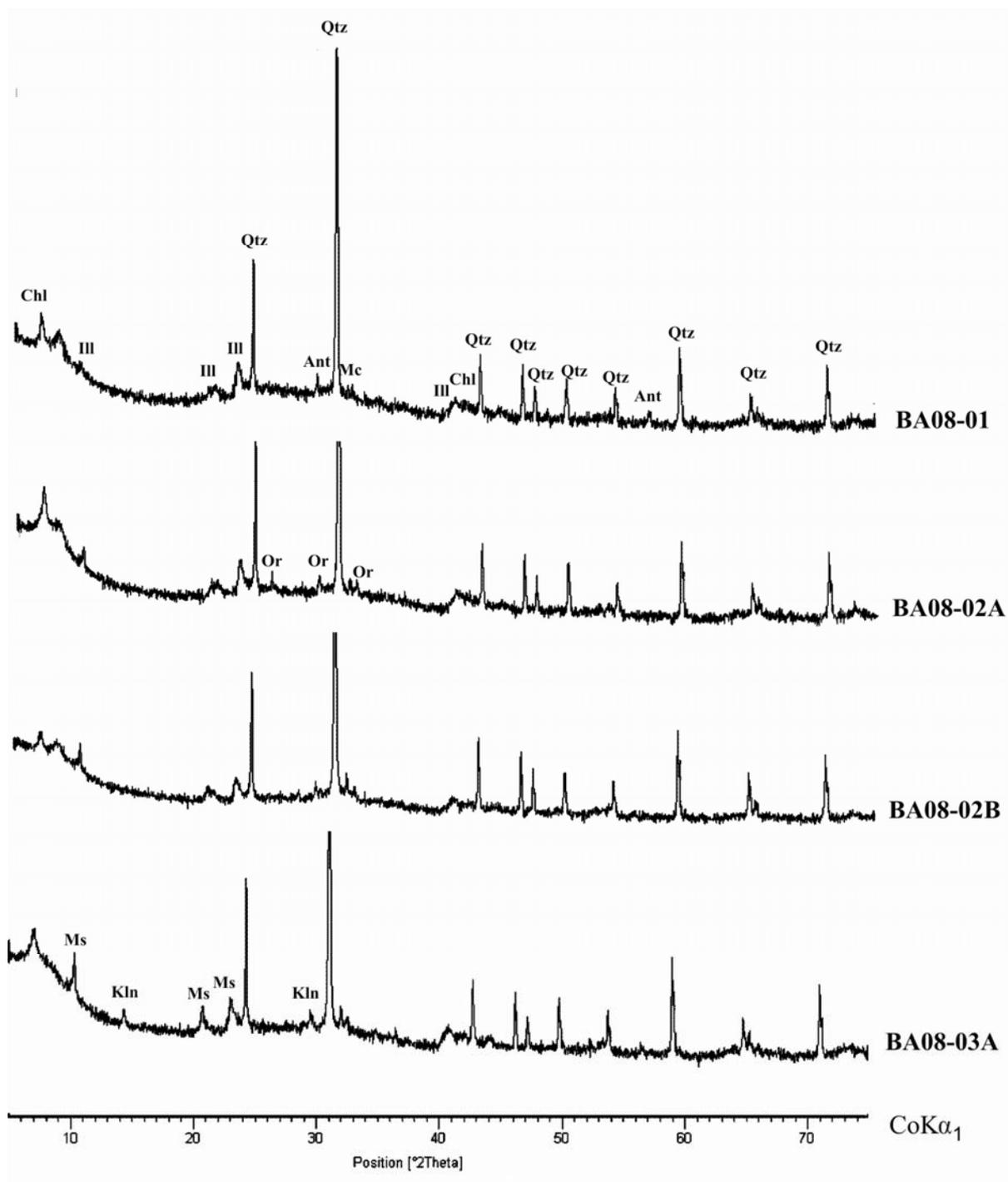


Figura 8 - Minerais identificados por DRX em fragmentos cerâmicos do sítio Barcarena 8: anatásio (Ant); clorita (Chl); illita (Ill); caulinita (Kln); microclínio (Mc); muscovita (Ms); ortoclásio (Or); quartzo (Qtz).

3.1.3 Aspectos morfológicos e os antiplásticos

Através dos resultados obtidos por microscopia óptica e imagens por MEV observa-se a diversidade de antiplásticos presentes nos fragmentos cerâmicos. Nos sítios Raimundo e Quebrada Tacana ocorrem com maior frequência cariapé, cauxi e carvão; por outro lado, em Juruti há predominância de cauxi e quartzo, enquanto que em Barcarena 8 a maior frequência ocorre para cariapé e carvão. Nota-se a abundância de carvão nos fragmentos que apresentaram de forma concomitante o cariapé, isto ocorre porque o carvão seria produto da calcinação sofrida pelo cariapé antes mesmo de ser adicionado à massa cerâmica. Este procedimento era realizado a fim de se extrair componentes como a celulose que poderiam comprometer a qualidade do utensílio cerâmico (Costa *et al.* 2009; Pinheiro *et al.* 2007), enquanto que o carvão contribui para diminuição da permeabilidade da pasta cerâmica (Homem 2006, Pinheiro *et al.* 2007).

Nos fragmentos investigados observa-se grande variação entre as colorações apresentadas pela massa argilosa de fragmentos encontrados em um mesmo sítio. Principalmente naqueles em que o número de amostras é maior como o caso dos sítios Raimundo e Quebrada Tacana, com massa argilosa de baixa ordem cristalina e colorações variadas desde tons mais claros como marrom amarelado até verde e cinza escuros, enquanto que a borda externa se distingue da massa interna com cores mais claras. Os fragmentos dos sítios Barcarena 8 e Juruti comportam-se com menor variação, enquanto os fragmentos de Barcarena 8 mostram distinção entre a matriz argilosa e as áreas mais periféricas com cores que variam de verde, cinza a marrom-amarelado para a matriz e marrom avermelhado para a borda, os fragmentos de Juruti exibem coloração homogênea sendo totalmente enegrecidos ou totalmente amarronzados.

De acordo com Meggers & Evans (1970), Buxeda i Garrigós & Ontiveros (2006), Machado (2006) e Warner (2007) as cores apresentadas por fragmentos cerâmicos podem indicar o tipo de queima a que foram submetidos, quando exibem cores escuras significa que ou foram queimadas de forma inadequada ou que sofreram oxidação incompleta, por outro lado quando exibem cores como vermelho ou amarelo indicam que foram queimadas em atmosferas completamente oxidantes. Logo é possível inferir que os fragmentos que apresentam cores mais claras foram submetidos a queima a céu aberto, enquanto aqueles com tons mais escuros foram queimados sob algum tipo de proteção que tornava a atmosfera menos oxidante.

Os fragmentos cerâmicos apresentam ainda diferenças entre as porosidades (vazios) existentes de acordo com a procedência de cada um. Os fragmentos dos sítios Raimundo e Barcarena 8 apresentaram porosidade elevada distribuída heterogeneamente com poros de dimensões superior quando comparadas com os fragmentos do sítio Juruti com porosidade acentuada distribuídos de forma homogênea, enquanto que os fragmentos do sítio Quebrada Tacana apresentam uma matriz com maior grau de compacidade. No fragmento do sítio Raimundo que continha conchas na pasta cerâmica observa-se a elevada porosidade heterogênea deste fragmento, indicando a possível liberação de CO₂ a partir da decomposição da calcita identificada por DRX, logo é possível admitir que este fragmento possa ter sido submetido a temperatura de queima na faixa de 700-900°C, pois a presença de calcita somada a elevada porosidade deste fragmento indica que este mineral iniciou seu processo de decomposição mas que não foi suficiente para formação de aluminossilicatos de cálcio como a gehlenita (Ca₂Al₂SiO₇) ou anortita (CaAl₂Si₂O₈) que se formam a temperaturas superiores a 900°C (Lira *et al.* 1997; Cultrone *et al.* 2001; Bauluz *et al.* 2003; Broekmans *et al.* 2004; Sanjad *et al.* 2004; Buxeda i Garrigós & Ontiveros 2006; Maciel *et al.* 2006; Bertolino *et al.* 2009). Esses resultados indicam que os fragmentos dos sítios Raimundo e Barcarena 8 ou foram submetidos a temperaturas de queima inferiores aos dos fragmentos dos sítios Juruti e principalmente Quebrada Tacana ou a menor tempo de queima. Outro fator que também pode ter contribuído para a qualidade da cerâmica foi a escolha dos diferentes antiplásticos e talvez dos diferentes tratamentos dados a eles, pois como descrito acima os fragmentos dos sítios Quebrada Tacana e Juruti são compostos por muito carvão e quartzo respectivamente (Figura 9), enquanto que os fragmentos dos sítios Raimundo e Barcarena 8 por cariapé, indicando que o carvão presente em Quebrada Tacana seria resultado de uma pré-queima a que foi sujeito o cariapé, por outro lado os fragmentos dos sítios Raimundo e Barcarena 8 apresentam menor densidade de carvão, provavelmente por terem sido submetidos a temperaturas menores que os fragmentos do sítio Quebrada Tacana. A importância da escolha do antiplástico e do tratamento dado a eles deve-se ao fato de que estes não apresentam a única função de controlar a plasticidade, mas também de aumentarem a condutividade térmica, pois possuem diferentes propriedades térmicas (Gonçalves & Melo 1985, 1986). Além disso, conforme Machado (2006), vasos ou potes cerâmicos que fossem utilizados para cozinhar ou que tivessem que passar por processos de aquecimento repetidas vezes deveriam ser resistentes a choques térmicos e ter baixa permeabilidade, e dentre os antiplásticos utilizados os que oferecem

estes resultados são o carvão e o cauixi (Donadel *et al.* 2008), identificados com maior frequência nos fragmentos dos sítios Quebrada Tacana e Juruti, respectivamente.

As figuras 9A e 9B exibem o desenvolvimento de uma fina borda entre o cariapé e a matriz argilosa evidenciando uma borda de reação, além disso, apresenta também vênula de coloração marrom amarelado preenchida com plasma de óxi-hidróxido de ferro. Também é possível evidenciar várias bordas de reação nos fragmentos de carvão e muitas vênulas com plasma de óxi-hidróxido tanto percorrendo toda a matriz argilosa quanto envolvendo completamente o cariapé, o carvão até alguns poros.

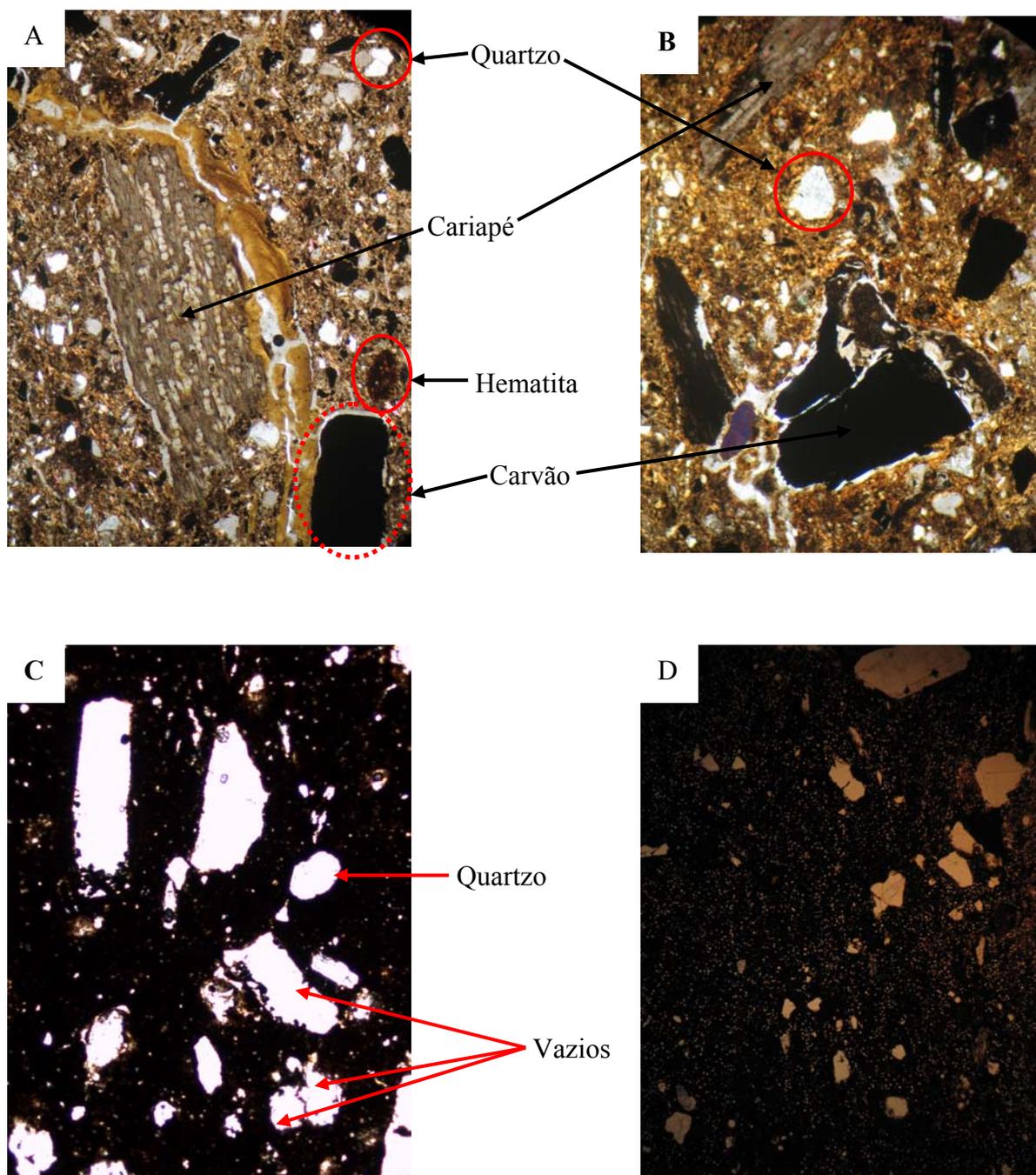


Figura 9 – (A e B) Aspecto textural dos fragmentos cerâmicos por microscopia óptica. Fragmentos exibindo estrutura de cariapé, abundância de quartzo e carvão e presença de óxido de ferro na matriz argilosa (A) Fragmento QT-22 (Quebrada Tacana); (B) Fragmento QT-27 (Quebrada Tacana); (C) Fragmento BA08-02B (sítio Barcarena 8) exibindo grande quantidade de poros ; (D) matriz argilosa do fragmento exibindo massa bastante enegrecida (Fragmento JU2-TP2 /Juruti).

3.1.4 Fosfatos

Nos fragmentos cerâmicos investigados não foi possível identificar minerais de fósforo através da técnica de DRX. No entanto as análises químicas mostram claramente a presença de fosfatos, possivelmente de alumínio, com destaque maior para os fragmentos dos sítios Quebrada Tacana (mín. 0,6 e máx. 2,9% de P_2O_5) e Juruti (mín. 3 e máx. 4,7% P_2O_5). Valores elevados de P_2O_5 também foram encontrados em fragmentos dos sítios Manduquinha (1,3%) (Coelho *et al.* 1995 e 1996; Costa *et al.* 2004) e Cachoeira-Porteira (2,4%) (Costa *et al.* 2004), frequentemente interpretados como fosfatos de alumínio e ferro, tais como variscita-estregita (Al, Fe) $(PO_4)_2(H_2O)$.

A instabilidade química alcançada pela desidroxilação da caulinita resulta em uma desordem na estrutura cristalina deste mineral tornando-o quimicamente reativo (Silva & Garla 1999; Oliveira *et al.* 2004; Pereira *et al.* 2005; Fenández-Jiménez *et al.* 2008; Siddique & Klaus 2009), esta fase designada por metacaulinita é a principal constituinte dos vasos cerâmicos. Quando utilizados no cozimento de alimentos a metacaulinita com elevada quantidade de Al_2O_3 reativo reage com os íons PO_4^{-3} liberados em solução iniciando o processo de formação de fosfatos de alumínio. A formação de estregita é menos favorecida que de variscita, pois as reações dos íons fosfatos com hidróxidos de ferro são muito mais lentas e tendem a ocorrer somente perante a carência de material argiloso (Neto & Toledo 1993).

As análises obtidas por MEV-SED confirmaram os elevados teores de fósforo presentes na matriz argilosa de fragmentos dos sítios Quebrada Tacana e Juruti (Figuras 11 e 12) e junto ou nos vazios do cariapé dos fragmentos cerâmicos de Quebrada Tacana (Figura 11 e 12). Em determinados fragmentos do sítio Quebrada Tacana observa-se ainda que os elevados teores de fósforo concentram-se tanto na matriz argilosa (Figura 12) quanto no cariapé (Figura 11). Em contrapartida, os fragmentos pertencentes ao sítio Barcarena 8 que apresentaram teores de fósforo muito baixos, observa-se que a matriz argilosa é constituída predominantemente por Si, Al e Fe. O fósforo está ausente ou abaixo do limite de detecção (Figura 10). Embora os fragmentos do sítio Raimundo tenham apresentado teores de fósforo inferiores aos dos sítios Quebrada Tacana e Juruti, foi possível localizar pontualmente teores de fósforo na matriz argilosa (Figura 10).

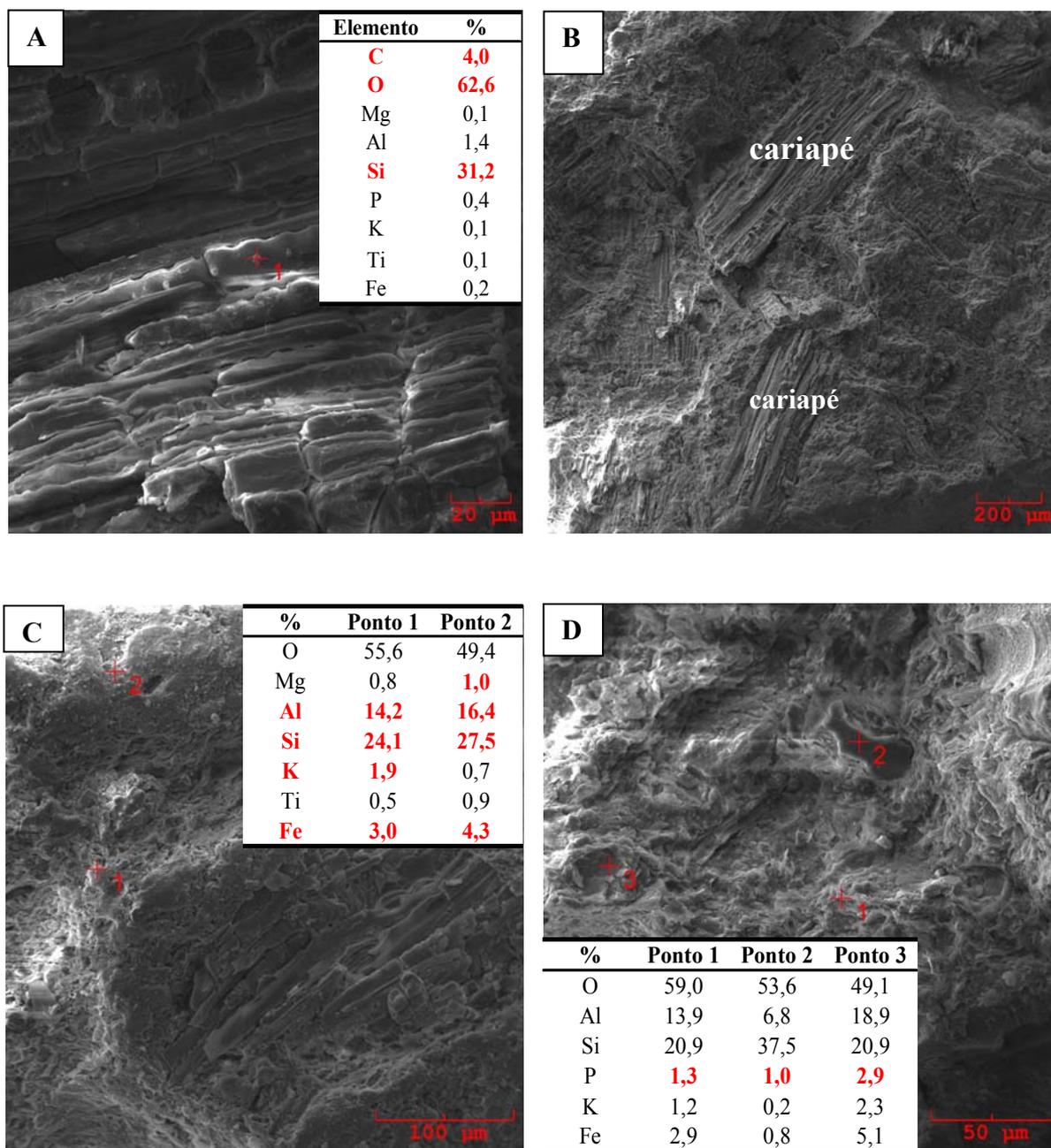
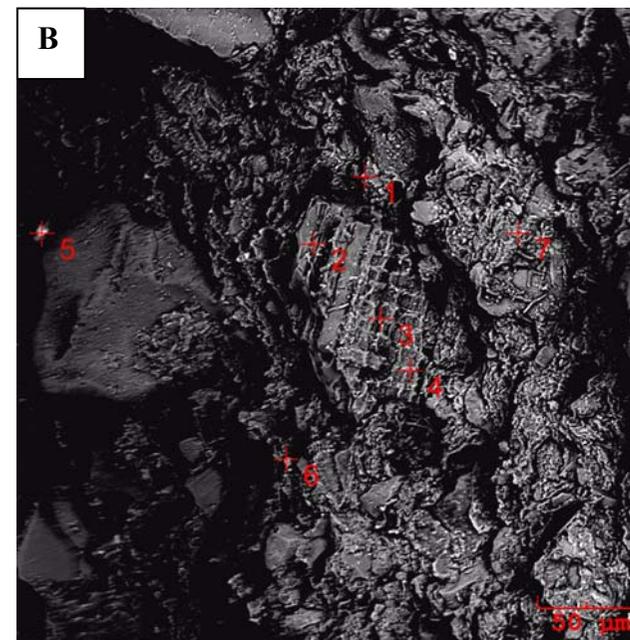
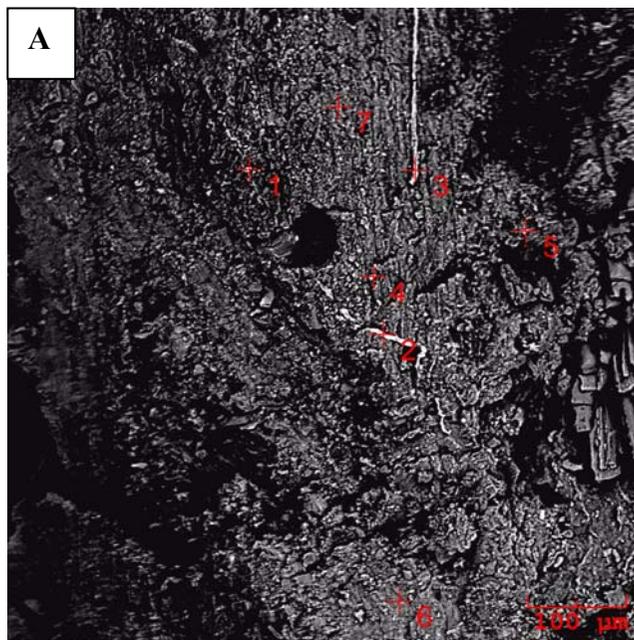


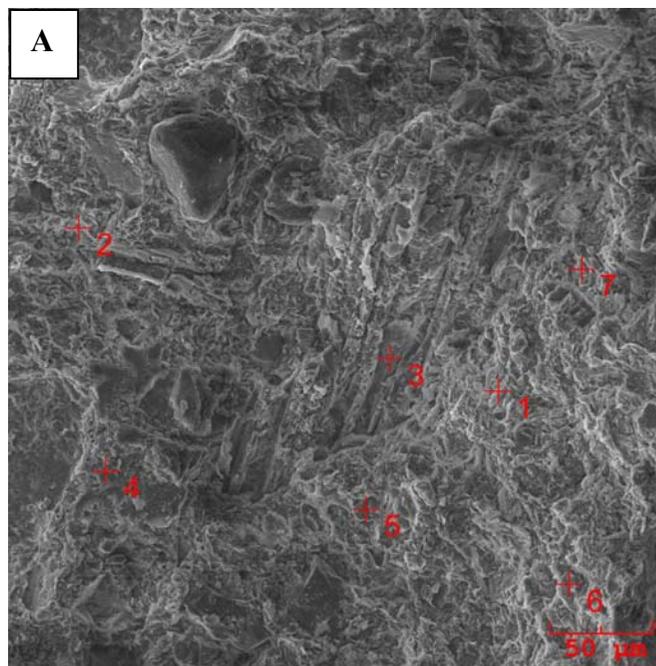
Figura 10 – (A) Imagem e análise química semiquantitativa obtida por MEV-SED de cariapé (fragmento QT-19, sítio Quebrada Tacana); (B) Imagem de cariapé disperso na matriz argilosa obtida por MEV (fragmento BA08-01, sítio Barcarena 8); (C) Imagem e análise química semiquantitativa obtida por MEV-SED da matriz argilosa com elevados teores de Si, Al, Mg e Fe enfatizando a presença de illita e ausência de P (fragmento BA08-03A / sítio Barcarena 8); (D) Fragmento T1-22 (sítio Raimundo).



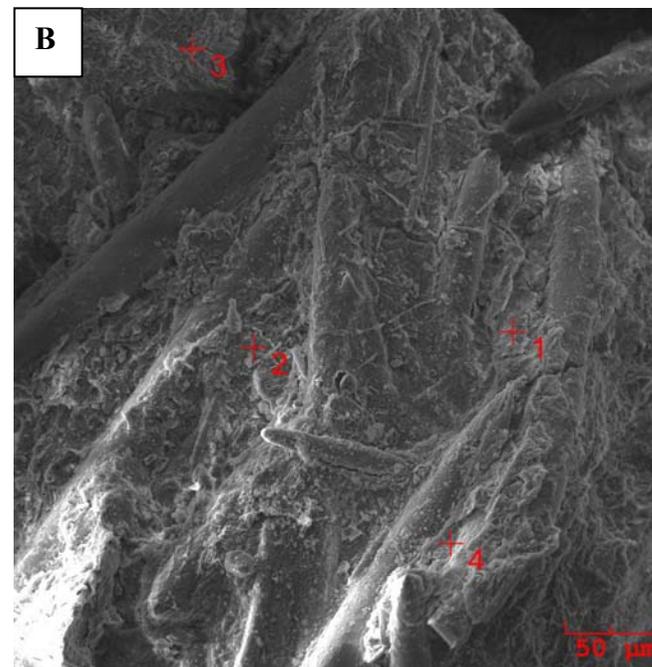
%	Ponto 1	Ponto 2	Ponto 3	Ponto 4	Ponto 5	Ponto 6	Ponto 7
O	57,5	38,7	50,6	58,1	53,1	43,2	50,4
Mg	0,4	0,2	0,2	0,3	0,2	0,5	0,9
Al	16,0	13,2	15,9	15,1	17,1	20,8	17,1
Si	18,8	8,3	12,1	19,7	19,7	26,0	24,2
P	0,7	1,3	0,9	0,7	0,6	0,7	0,4
K	1,2	0,5	0,5	1,2	2,5	1,3	2,6
Ti	0,7	0,3	0,4	0,8	0,5	1,1	0,4
Mn	0,1	0,1	1,3	0,1	0,2	0,2	0,1
Fe	4,0	36,3	17,6	3,4	5,3	5,5	3,2
Zn	0,4	0,7	0,3	0,3	0,5	0,7	0,4

%	Ponto 1	Ponto 2	Ponto 3	Ponto 4	Ponto 5	Ponto 6	Ponto 7
O	54,9	63,2	46,8	57,4	56,5	44,3	55,5
Al	13,2	1,1	7,3	1,8	2,0	3,2	10,8
Si	27,0	34,2	39,0	39,0	5,3	3,4	28,3
P	1,2	0,2	0,6	0,3	0,3	0,5	0,9
K	0,4	0,1	0,4	0,1	0,1	0,1	0,9
Ti	0,5	0,04	0,7	0,1	20,6	40,5	1,0
Mn	0,1	0,1	0,6	0,3	2,1	0,5	0,1
Fe	1,9	0,4	3,1	0,5	12,5	6,6	1,7
Zn	0,4	0,2	0,9	0,2	0,3	0,8	0,3

Figura 11 – (A) Imagem e análise química semiquantitativa obtida por MEV – SED da matriz argilosa mostrando teores elevados de Al, Si, P e Fe (fragmento QT-27 / sítio Quebrada Tacana); (B) Imagem e análise química semiquantitativa obtida por MEV-SED de cariapé disperso na matriz argilosa mostrando teores de P mais elevados na matriz que no cariapé, e elevados teores de Ti, Fe e O (ilmenita) (fragmento QT-06 /sítio Quebrada Tacana).



%	Ponto 1	Ponto 2	Ponto 3	Ponto 4	Ponto 5	Ponto 6	Ponto 7
O	59,0	63,1	23,8	64,0	59,8	58,1	60,2
Al	17,0	7,0	28,5	5,1	1,5	18,7	16,2
Si	18,7	26,8	32,7	28,7	37,4	17,9	18,0
P	0,7	0,5	2,0	0,4	0,2	1,7	1,2
K	2,0	0,3	1,9	0,2	0,1	0,5	0,8
Ti	0,2	0,2	1,6	0,2	0,2	0,5	0,5
Fe	1,4	1,2	7,2	0,8	0,2	2,0	2,4
Zn	0,3	0,3	1,5	0,5	0,2	0,1	0,2



%	Ponto 1	Ponto 2	Ponto 3	Ponto 4
O	58,8	61,6	59,2	59,5
Mg	0,3	0,05	0,2	0,2
Al	11,5	7,8	17,5	13,6
Si	23,1	28,3	16,0	22,3
P	2,4	1,2	3,8	2,3
K	0,3	0,3	0,8	0,6
Ti	0,3	0,2	0,6	0,3
Fe	3,4	0,5	1,9	1,2

Figura 12 – (A) Imagem e análise química semiquantitativa obtida por MEV-SED de cariapé na matriz argilosa mostrando teor de P mais elevado no cariapé que na matriz (fragmento QT-16 / sítio Quebrada Tacana); (B) Imagem e análise química semiquantitativa obtida por MEV-SED de várias espículas de caixi inseridos na matriz argilosa mostrando elevados teores de P na matriz argilosa (fragmento JU2-TP2 / sítio Juruti).

3.2 COMPOSIÇÃO QUÍMICA

3.2.1 Elementos maiores

A composição química dos fragmentos cerâmicos dos sítios Raimundo (Caxiuanã), Quebrada Tacana (Leticia-Colômbia), Terra Preta 1 e Terra Preta 2 (Juruti) e BA8 (Barcarena) está indicada nas tabelas 7, 8, 9 e 10. Nestas tabelas observa-se que os principais componentes químicos são SiO_2 , Al_2O_3 e Fe_2O_3 . Nos fragmentos cerâmicos do sítio Raimundo tem-se a maior variação de SiO_2 (42 a 75%) e a menor variação nas amostras de Barcarena (58 a 65%). As concentrações médias de Al_2O_3 são semelhantes nos quatro sítios, enquanto as de Fe_2O_3 são mais altas no sítio Raimundo em Caxiuanã. Esses três componentes químicos predominantes representam as principais fases minerais identificados nestes fragmentos: quartzo, fase amorfa derivada de caulinita (metacaulinita) e goethita/hematita. MgO , CaO e Na_2O encontram-se em quase todos fragmentos estudados abaixo de 1%, exceto CaO em duas amostras de Caxiuanã, que apresentam fragmentos de conchas (exoesqueletos de moluscos), com 5,6 %, representados por calcita. MgO e Na_2O em uma amostra com teores na ordem de 1%. As concentrações de K_2O por outro lado são as mais altas entre álcalis e estão na ordem de 1,2 % e atingem até 2% em Juruti. K_2O e MgO devem estar como muscovita e microclíneo. Talco foi encontrado na amostra do sitio Raimundo em Caxiuanã, a qual apresentou o valor mais alto de MgO . A presença de clorita e fases amorfas derivadas de esmectitas, podem estar representados por MgO , Na_2O e CaO . Os teores de TiO_2 estão invariavelmente em torno de 1% exceto em Juruti, com apenas 0,67 % em média. Em geral foi encontrado como anatásio por DRX. As concentrações de P_2O_5 apresentam grandes variações entre os sítios estudados. As concentrações mais baixas foram encontradas em Barcarena e as mais altas em Juruti. Em Barcarena, com média de 0,06 % estão muito abaixo dos teores encontrados em outros fragmentos cerâmicos arqueológicos investigados na Amazônia (Coelho *et al.* 1995 e 1996; Kern 1996; Costa *et al.* 2004) enquanto as de Juruti estão acima, alcançando até 4,68%. Embora em teores elevados em Juruti, nenhum mineral portador de fósforo foi detectado por DRX. Admite-se por analogia com outras cerâmicas portadoras de fósforo, que esteja como fosfatos de alumínio amorfos (Coelho *et al.* 1995 e 1996; Costa *et al.* 2004).

Os dados químicos mostram, portanto, que os fragmentos cerâmicos estudados, procedentes de quatro sítios arqueológicos da Amazônia, divergem entre si não somente

nos seus componentes principais (SiO_2 , Al_2O_3 e Fe_2O_3), mas também em termos de K_2O , parcialmente CaO , Na_2O e MgO , TiO_2 e P_2O_5 , que geralmente se encontram abaixo de 2%. O contraste é mais contundente para K_2O e P_2O_5 , os quais refletem, respectivamente, as variações dos conteúdos de micas e de uma possível fase amorfa fosfática.

Tabela 7 – Composição química dos fragmentos cerâmicos do sítio Raimundo (20).

Amostra	SiO2 %	Al2O3 %	Fe2O3 %	MgO %	CaO %	Na2O %	K2O %	TiO2 %	P2O5 %	PF %
T1-13	53,95	19,98	6,64	0,28	0,59	0,06	0,99	1,10	0,54	15,4
T1-15	55,03	19,56	5,55	0,59	0,55	0,11	1,47	1,23	0,8	14,49
T1-18/8	44,62	21,66	7,98	0,5	0,59	0,09	1,14	1,11	0,74	20,33
T1-18/11	60	15,25	5,22	0,54	0,19	0,19	1,19	1,35	0,69	15,92
T1-20	56,08	18,47	5,06	0,33	0,34	0,08	0,73	1,43	0,52	17,36
T1-22	58,63	17,25	6,68	0,62	0,14	0,08	1,61	1,03	0,89	13,96
T1-37	54,17	18,92	7,4	0,87	0,87	0,16	2,03	1,17	0,44	12,93
T1-38	75,42	13,1	4,95	0,6	0,32	0,11	0,93	0,90	0,06	4,15
T1-40/1	59,4	17,07	5,83	1,17	5,61	1,33	0,73	0,71	0,35	13,37
T1-40/2	60,45	15,52	6,35	0,3	0,23	0,37	0,89	0,87	0,92	14,7
T1-41/1	59,22	13,52	4,6	0,23	5,61	0,09	0,91	0,98	0,32	14,18
T1-41/2	42,08	24,11	12,05	0,47	0,23	0,13	1,43	1,15	0,29	18,19
T1-41/4	62,28	20,9	11,24	0,45	0,11	0,07	0,93	1,39	0,06	1,93
T1-42/1	46,95	19,38	8,35	0,37	0,86	0,47	0,91	1,02	0,23	20,57
T1-42/2	47,83	19,06	12,74	0,39	0,28	0,07	1,1	1,26	0,14	15,59
T1-43/1	58,51	15,77	8,89	0,36	0,2	0,12	1,08	0,72	0,10	12,58
T1-43/2	61,47	15,49	8,37	0,37	0,16	0,08	1,06	0,73	0,1	11,47
T1-43/3	68,05	12,25	6,69	0,28	0,14	0,18	0,81	0,77	0,11	11,57
T1-44/4	71,49	14,07	4,59	0,58	0,13	0,23	1,25	1,12	0,07	6,23
T1-44/7	72,51	11,13	6,26	0,52	0,20	0,12	1,34	0,62	0,10	7,97
média	58,4	17,1	7,3	0,5	0,9	0,2	1,1	1,0	0,4	13,1

(20): quantidade de amostras

PF: perda ao fogo

Tabela 8 – Composição química dos fragmentos cerâmicos do sítio Quebrada Tacana (15)

Amostra	SiO2 %	Al2O3 %	Fe2O3 %	MgO %	CaO %	Na2O %	K2O %	TiO2 %	P2O5 %	PF %
QT-02	59,28	18,09	2,98	0,40	0,05	0,05	1,12	0,98	0,59	16,4
QT-03	55,74	17,94	5,51	0,66	0,03	0,11	1,57	1,00	0,71	16,6
QT-05	53,89	20,07	3,30	0,57	0,05	0,07	1,44	1,15	1,32	18,0
QT-06	60,79	17,33	2,96	0,42	0,05	0,06	1,08	1,00	1,15	15,0
QT-10	67,35	13,62	3,02	0,30	0,05	0,07	0,93	0,96	1,08	12,5
QT-12	63,63	15,79	3,04	0,52	0,03	0,09	1,38	0,96	1,09	13,3
QT-13	54,88	19,18	3,62	0,30	0,05	0,05	1,42	1,00	1,70	17,6
QT-14	49,45	16,37	2,96	0,40	0,05	0,04	1,24	0,95	1,86	26,5
QT-15	52,75	17,54	2,50	0,25	0,03	0,04	0,98	1,12	0,87	23,8
QT-16	54,39	17,64	6,64	0,62	0,04	0,05	1,78	0,97	1,02	16,7
QT-18	57,49	16,07	2,47	0,36	0,06	0,05	1,22	0,96	2,39	18,8
QT-19	57,88	17,28	2,71	0,49	0,08	0,09	1,46	0,98	2,90	16,0
QT-22	53,10	16,62	2,58	0,29	0,02	0,05	1,04	1,03	1,25	23,8
QT-25	57,50	17,42	3,94	0,33	0,04	0,05	1,29	1,01	1,18	17,1
QT-27	49,83	19,48	3,05	0,35	0,04	0,05	1,12	1,07	0,99	23,9
média	56,53	17,36	3,42	0,42	0,04	0,06	1,27	1,01	1,34	18,4

(15): quantidade de amostras

PF: perda o fogo

Tabela 9 – Composição química dos fragmentos cerâmicos do sítio Juruti (4)

Amostra	SiO2 %	Al2O3 %	Fe2O3 %	MgO %	CaO %	Na2O %	K2O %	TiO2 %	P2O5 %	PF %
JU1-TP1	56,07	18,19	5,03	0,56	0,15	0,30	2,36	0,77	4,68	11,7
JU2-TP1	62,33	16,38	4,98	0,85	0,27	0,32	2,30	0,73	3,38	8,3
JU1-TP2	58,82	18,00	2,64	0,80	0,35	0,10	1,34	0,59	3,03	14,2
JU2-TP2	65,81	15,03	2,39	0,24	0,30	0,06	0,80	0,57	3,24	11,4
média	60,76	16,90	3,76	0,61	0,27	0,20	1,7	0,67	3,58	11,4

(4): quantidade de amostras

PF: perda ao fogo

Tabela 10 – Composição química dos fragmentos cerâmicos do sítio BA8.

Amostra	SiO2 %	Al2O3 %	Fe2O3 %	MgO %	CaO %	Na2O %	K2O %	TiO2 %	P2O5 %	PF %
BA08-01	64,87	13,70	4,10	0,23	0,06	0,10	0,84	0,87	0,07	15,1
BA08-02A	61,74	15,13	4,77	0,68	0,09	0,20	1,13	1,07	0,07	14,9
BA08-02B	60,89	16,11	3,17	0,57	0,07	0,21	1,38	1,27	0,06	16,1
BA08-03A	58,23	15,93	5,31	0,54	0,06	0,19	1,37	1,23	0,04	16,9
BA08-03B	65,57	15,05	3,56	0,64	0,06	0,16	1,26	1,30	0,05	12,2
média	62,26	15,18	4,18	0,53	0,07	0,17	1,20	1,15	0,06	15,04

(5): quantidade de amostras

PF: perda ao fogo

As semelhanças e contrastes entre a composição química dos fragmentos cerâmicos investigados nos quatro sítios podem ser melhor visualizadas nos diagramas ternários da figura 13.

No diagrama $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-PF}$ constata-se que os fragmentos de Raimundo, Tacana e Barcarena 8 ocupam campo semelhante e, portanto se equivalem entre si, com dispersão maior em Raimundo e Tacana, devido, provavelmente ao maior número de amostras. As amostras de Juruti, em menor número, divergem das anteriores (Figura 13).

No diagrama $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ se destaca a importância do fósforo como componente distinto, como já mencionado anteriormente, ressaltando os valores mais altos de Juruti, seguido por Tacana na Colômbia e muito baixo nos demais, e pouca variação em termos dos componentes principais Al_2O_3 e Fe_2O_3 (Figura 13).

No diagrama $\text{Na}_2\text{O-K}_2\text{O-CaO}$ fica evidente a importância maior do K_2O em que todos os fragmentos convergem para concentrações mais elevadas neste elemento, em que as amostras de Raimundo, em maior número, apresentam maior espalhamento composicional, em que duas amostras apresentam teor de CaO relativamente alto, como apresentado anteriormente (Figura 13).

A tendência para magnésio é mostrada no diagrama $\text{Na}_2\text{O-MgO-CaO}$ em que o maior espalhamento também é observado em Raimundo, com maior número de amostras (Figura 13).

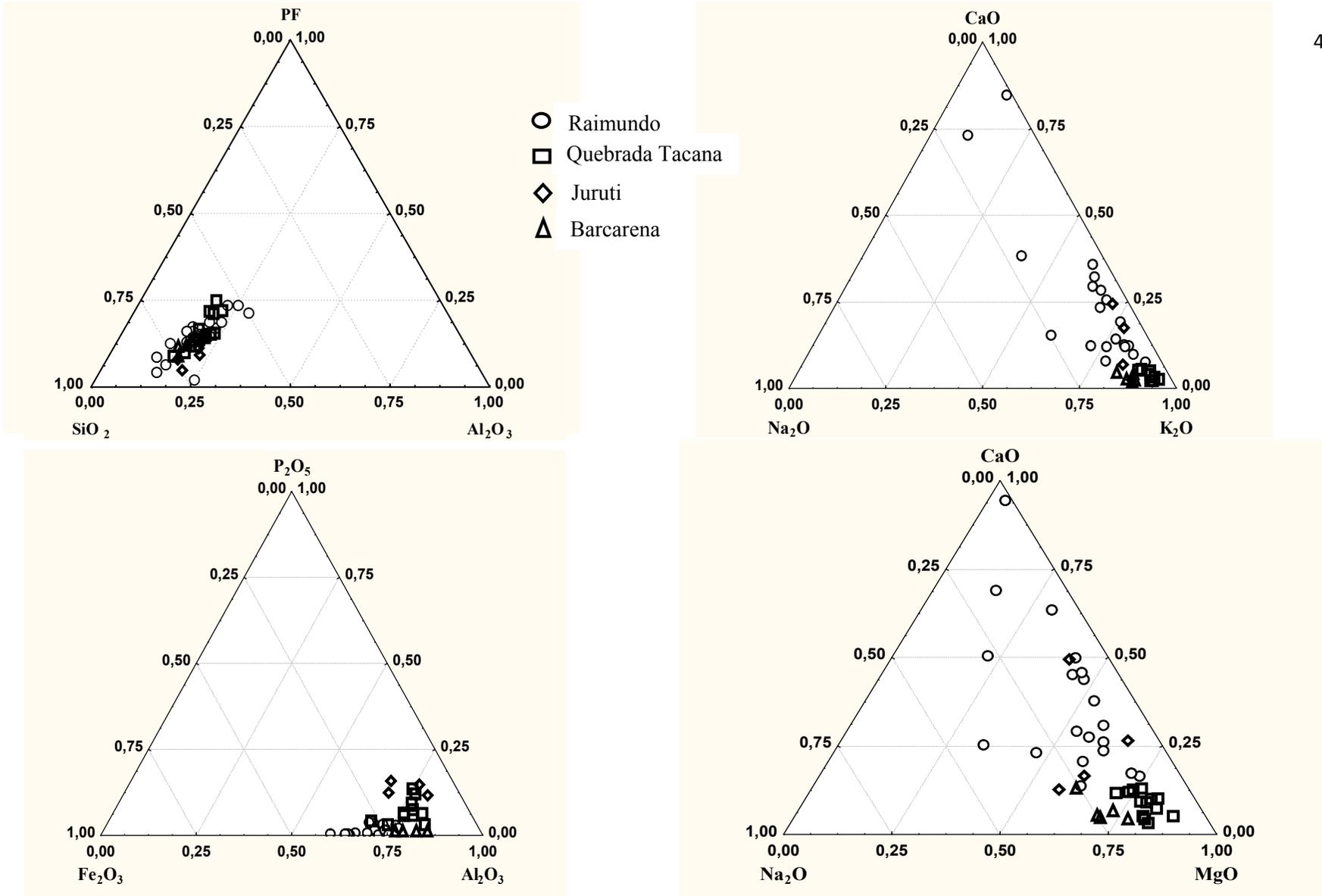
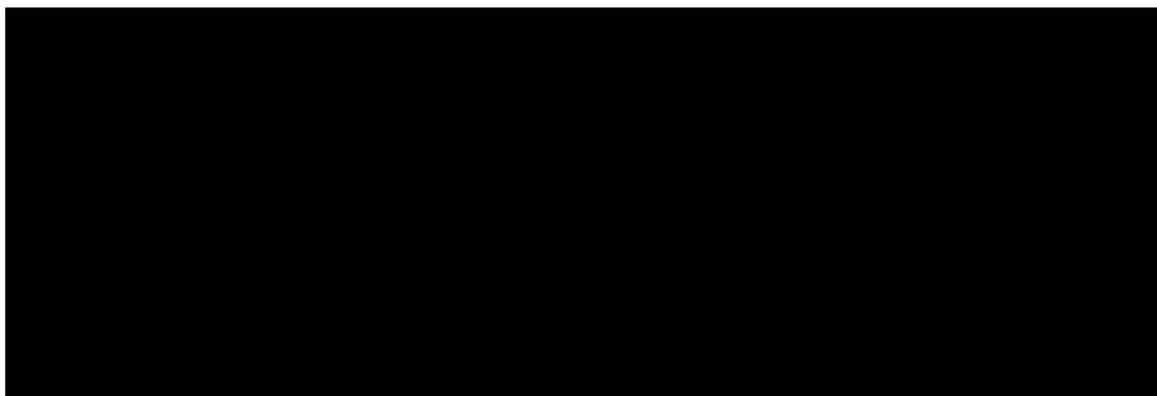


Figura 13 – Diagramas ternários SiO₂-Al₂O₃-PF, Fe₂O₃-Al₂O₃-P₂O₅, Na₂O-K₂O-CaO e Na₂O-MgO-CaO.

3.2.2 Elementos-traço

Tabela 11 – Concentrações médias dos elementos-traço nos fragmentos cerâmicos dos sítios Raimundo, Quebrada Tacana, Juruti e Barcarena 8 comparados com os fragmentos cerâmicos do sítio Manduquinha (Caxiuanã), média crustal e folhelhos.



As concentrações dos elementos-traço nos fragmentos cerâmicos investigados são relativamente muito baixo, equivalendo-se a média dos folhelhos ou mesmo abaixo destes (Sc, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, As, Rb, Sr, Y, Nb, Mo, Ag, Sn, Ba, Cs, Hf, W, Tl, Th e U), sobressaindo apenas (Zr, Ta e Sb, estes apenas no sítio Raimundo) com valores mais altos. Por outro lado quando comparados com a média Crustal as concentrações da maioria dos elementos se equivalem ou são ligeiramente mais baixas (Mn, Co, Rb, Sr, V, Nb, Mo, Sn, Cs, Ba, Ta, W, Tl, Bi, Th e U) e apenas Sc, V e Ga são mais elevados. No entanto elementos-traço como Cr, Ni, Cu, Zn, As, Zr, Sb e Bi apresentam grande variação e estão relativamente mais concentrados nos fragmentos cerâmicos do sítio Raimundo. Quando se considera apenas os valores médios das concentrações nos quatro sítios investigados, se sobressaem o sítio Raimundo com valores mais altos para As, Y, Sb, Pb e Bi e Juruti para Rb, Sr, Cs, Ba e Pb (Tabela 11). Em valores individuais em um mesmo sítio as variações são em geral muito pequenas (Tabelas 12, 13 14 e 15).

Tabela 11 – Concentrações médias dos elementos-traço dos fragmentos cerâmicos dos sítios Raimundo, Quebrada Tacana, Juruti e Barcarena 8 comparados com os fragmentos cerâmicos do sítio Manduquinha (Caxiuanã), média crustal e folhelhos.

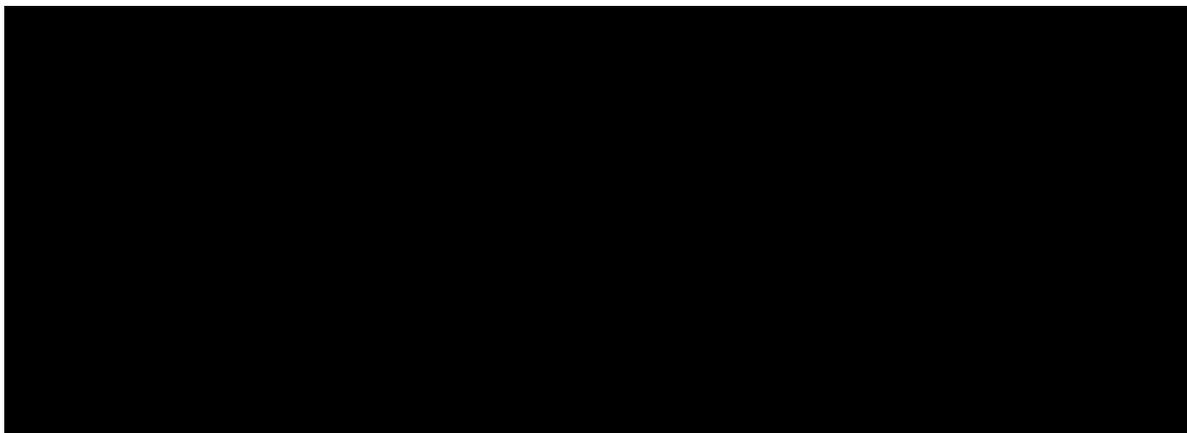


Tabela 11 – Concentrações médias dos elementos traço nos fragmentos cerâmicos dos sítios Raimundo, Quebrada Tacana, Juruti e Barcarena 8 comparados com os fragmentos cerâmicos do sítio Manduquinha (Caxiuanã), média crustal e folhelhos.

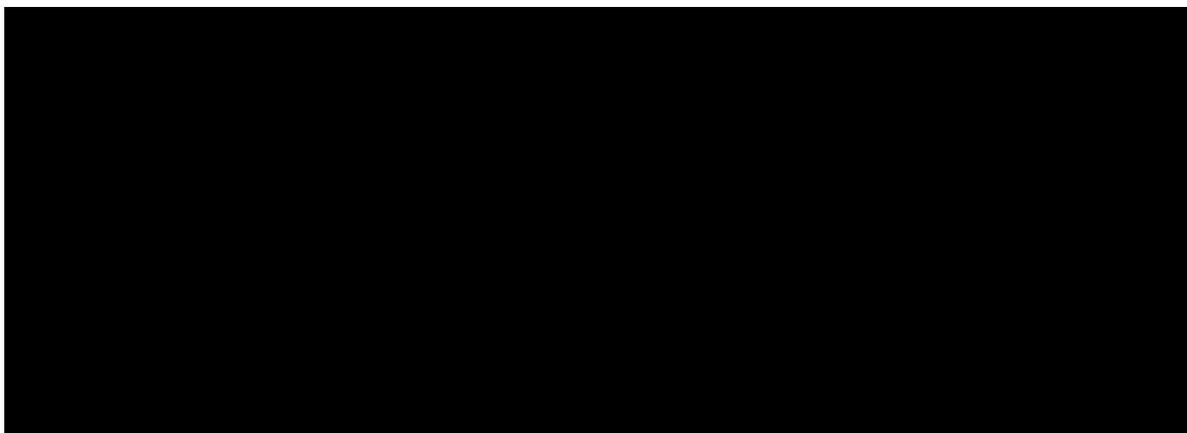


Tabela 11 – Concentrações médias dos elementos-traço nos fragmentos cerâmicos dos sítios Raimundo, Quebrada Tacana, Juruti e Barcarena 8 comparados com os fragmentos cerâmicos do sítio Manduquinha (Caxiuanã), média crustal e folhelhos.

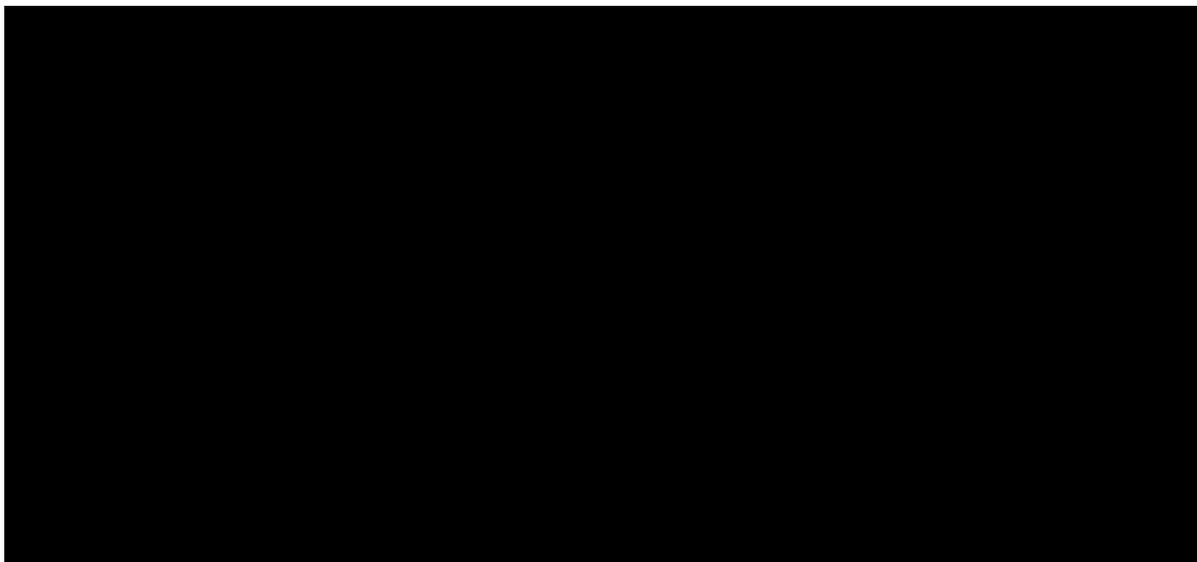


Tabela 12 – Concentrações dos elementos-traço nos fragmentos cerâmicos do sítio Raimundo (20)

continua

Amostra	Be ppm	Sc ppm	V ppm	Cr ppm	MnO %	Co ppm	Ni ppm	Cu ppm	Zn ppm	Ga ppm	Ge pmm	As ppm
T1-13	2	13	128	90	0,02	3	<20	10	50	26	2	19
T1-15	2	14	123	90	0,02	3	<20	20	70	26	2	13
T1-18/8	2	17	154	90	0,03	4	<20	20	120	26	<1	13
T1-18/11	2	16	133	80	0,02	6	<20	30	130	20	2	6
T1-20	2	14	117	80	0,04	3	<20	10	60	22	1	13
T1-22	2	15	114	70	0,01	6	<20	20	100	22	2	25
T1-37	2	16	120	90	0,10	8	20	10	90	23	2	11
T1-38	3	10	89	80	0,02	16	30	10	90	21	1	10
T1-40/1	2	11	105	330	0,01	11	120	20	110	25	1	12
T1-40/2	2	12	100	90	0,01	3	<20	<10	60	20	1	19
T1-41/1	2	10	97	60	0,04	4	<20	<10	60	15	1	17
T1-41/2	2	20	167	100	0,01	5	<20	20	70	29	2	31
T1-41/4	2	16	82	130	0,02	4	<20	10	50	29	3	17
T1-42/1	2	16	138	80	0,01	5	<20	10	60	24	2	20
T1-42/2	2	18	142	100	0,06	4	<20	10	70	24	2	22
T1-43/1	2	14	118	70	0,01	4	<20	10	60	25	1	10
T1-43/2	2	13	122	70	0,01	4	<20	<10	60	21	1	12
T1-43/3	1	10	106	60	0,01	2	<20	<10	40	19	1	< 5
T1-44/4	2	10	103	70	0,02	0,9	<20	<10	50	19	<1	< 5
T1-44/7	2	11	82	60	0,02	12	30	20	100	16	2	19
Média	2	14	117	95	0,02	5	<20	15	75	23	2	16
Média Crustal	-	7	53	35	0,07	11,6	18,6	14,3	52	14	-	2
Folhelhos¹	-	13	130	90	0,11	19	68	45	95	19	-	13

¹Wedepohl (1995)

(20): quantidade de amostra

Tabela 12 – Concentrações dos elementos-traço nos fragmentos cerâmicos do sítio Raimundo (20).

Amostra	continuação											
	Se*	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Ag	Cd*	In	Sn	Sb
	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm
T1-13		68	64	26	268	19	<2	<0,5		<0,2	3	6,4
T1-15		79	51	26	424	22	<2	<0,5		<0,2	3	4,8
T1-18/8		95	70	26	248	19	<2	<0,5		<0,2	5	1
T1-18/11		89	71	29	282	18	<2	<0,5		<0,2	3	
T1-20		56	40	32	600	25	<2	<0,5		<0,2	3	4,3
T1-22		130	39	27	213	19	<2	<0,5		<0,2	3	3
T1-37		107	63	30	326	21	<2	<0,5		<0,2	3	5
T1-38		49	40	25	240	16	<2	<0,5		<0,2	3	7,2
T1-40/1		45	162	17	163	11	<2	<0,5		<0,2	3	5,1
T1-40/2		58	41	20	312	15	<2	<0,5		<0,2	3	48
T1-41/1		62	257	25	305	17	<2	<0,5		<0,2	3	5,6
T1-41/2		78	51	30	253	20	<2	<0,5		<0,2	4	8,9
T1-41/4		67	47	28	547	27	<2	<0,5		<0,2	4	10,9
T1-42/1		55	109	22	343	14	<2	<0,5		<0,2	3	6,7
T1-42/2		82	44	31	338	22	<2	<0,5		<0,2	4	11,5
T1-43/1		63	35	18	135	12	<2	<0,5		<0,2	3	<0,5
T1-43/2		67	34	18	142	13	<2	<0,5		<0,2	3	2
T1-43/3		48	36	16	198	12	<2	<0,5		<0,2	3	1,9
T1-44/4		52	35	24	355	15	<2	<0,5		<0,2	3	<0,5
T1-44/7		75	27	22	187	12	<2	<0,5		<0,2	2	9,7
Média		71	66	25	294	17	<2	<0,5		<0,2	3	8,2
Média Crustal		110	316	20,7	237	26	1,4	0,06		-	2,5	0,31
Folhelhos¹		140	300	26	160	11	2,6	0,07		-	6	1,5

* não analisado

¹Wedepohl (1995)

(20): quantidade de amostra

Tabela 12 – Concentrações dos elementos-traço nos fragmentos cerâmicos do sítio Raimundo (20)

Amostra	conclusão											
	Cs ppm	Ba ppm	Hf ppm	Ta ppm	W ppm	Au* ppm	Hg* ppm	Tl ppm	Pb ppm	Bi ppm	Th ppm	U ppm
T1-13	7,7	301	6,7	1,6	2			0,3	9	<0,4	16,5	3,0
T1-15	7,9	341	10,5	1,9	2			0,4	16	<0,4	20,1	3,5
T1-18/8	10,4	421	5,5	1,6	2			0,5	42	0,9	19,2	3,5
T1-18/11	9,3	368	7,3	1,4	2			0,9	30	1,0	12,2	2,5
T1-20	8,5	300	14,5	2,1	2			0,4	12	<0,4	19,8	4,0
T1-22	10,2	343	5,7	1,5	2			1,0	48	1,6	15,4	3,4
T1-37	10,7	623	8,3	1,8	2			0,8	23	<0,4	18	3,6
T1-38	4	186	6,0	1,4	2			0,4	17	<0,4	13,7	2,8
T1-40/1	4,2	377	4,3	0,8	<1			0,5	42	0,7	12,1	2,0
T1-40/2	6,4	255	7,9	1,3	1			0,4	14	<0,4	15,1	2,7
T1-41/1	4,7	742	7,9	1,4	2			0,6	23	1,0	12,5	2,6
T1-41/2	7,4	612	6,4	1,7	2			0,7	43	0,8	22,6	3,9
T1-41/4	6,4	227	13,8	2,1	2			0,8	37	1,4	21,7	3,9
T1-42/1	5,7	324	6,3	1,3	1			0,4	35	<0,4	13,7	2,8
T1-42/2	10	310	8,7	2,0	2			0,6	46	<0,4	19,9	4,4
T1-43/1	6,3	283	3,6	1,1	2			0,5	23	<0,4	15,5	2,9
T1-43/2	6,6	291	3,2	1,1	1			0,4	28	0,5	11,8	2,2
T1-43/3	4,8	208	4,2	1,2	<1			0,5	38	<0,4	10,5	2,1
T1-44/4	3,9	208	6,7	1,8	1			0,3	47	<0,4	13,8	2,7
T1-44/7	6,2	215	4,7	1,0	1			0,5	44	<0,4	10,1	2,2
Média	7,1	347	7,1	1,5	2			0,5	31	1,0	15,7	3,0
Média Crustal	5,8	668	-	1,5	1,4			0,75	-	0,12	10,3	2,5
Folhelhos ¹	5	580	-	0,8	1,8			1,4	-	-	12	3,7

* não analisado

¹Wedepohl (1995)

(20): quantidade de amostra

Tabela 13 – Concentrações dos elementos-traço dos fragmentos cerâmicos do sítio Quebrada Tacana (15)

Amostra	continua											
	Be* ppm	Sc ppm	V ppm	Cr ppm	MnO %	Co ppm	Ni ppm	Cu ppm	Zn ppm	Ga ppm	Ge* ppm	As ppm
QT-02		13	140	34,21	<0,01	3,7	<20	18,5	56	19,8		1,1
QT-03		16	147	37,63	0,02	5,8	25	28,2	100	21,5		1,5
QT-05		15	158	41,05	0,02	4,2	<20	27,1	80	23,3		1,0
QT-06		12	117	34,21	<0,01	3,2	<20	17,8	68	20,5		1,7
QT-10		10	100	30,79	0,01	3,8	<20	24,1	66	17,1		1,3
QT-12		11	111	30,79	0,01	4,0	<20	30,7	93	20,3		0,5
QT-13		13	146	37,63	0,01	3,0	25	26,1	134	22,5		2,0
QT-14		11	114	30,79	0,01	3,5	28	28,0	91	19,0		1,2
QT-15		12	127	34,21	0,01	3,0	27	25,4	82	21,0		1,1
QT-16		13	158	34,21	<0,01	6,3	21	18,1	85	19,7		6,4
QT-18		11	111	34,21	<0,01	2,3	<20	34,7	62	19,4		1,0
QT-19		12	118	34,21	0,01	2,9	23	43,9	81	20,5		1,0
QT-22		11	113	34,21	0,02	2,6	<20	25,1	58	20,1		0,9
QT-25		13	140	34,21	0,01	2,8	<20	24,0	74	20,7		2,2
QT-27		13	139	34,21	0,02	3,3	<20	30,1	69	24,4		0,6
Média		12	129	34,44	0,01	3,6	25	26,8	80	20,7		1,6
Média Crustal		7	53	35	0,07	11,6	18,6	14,3	52	14	-	2
Folhelhos ¹		13	130	90	0,11	19	68	45	95	19	-	13

* não analisado

¹Wedepohl (1995)

(15): quantidade de amostra

Tabela 13 – Concentrações dos elementos-traço dos fragmentos cerâmicos do sítio Quebrada Tacana (15).

Amostra	continuação											
	Se* ppm	Rb ppm	Sr ppm	Y ppm	Zr ppm	Nb ppm	Mo ppm	Ag ppm	Cd ppm	In* ppm	Sn ppm	Sb ppm
QT-02		61,9	27,4	19,1	251,3	17,9	0,1	<0,1	<0,1		3	<0,1
QT-03		79,7	40,3	21,8	328,1	18,7	0,1	<0,1	<0,1		3	<0,1
QT-05		80,5	36,6	22,8	291,9	20,3	0,1	<0,1	<0,1		3	<0,1
QT-06		56,6	29,2	18,7	291,5	18,3	0,1	<0,1	<0,1		3	<0,1
QT-10		50,5	37,2	18,4	307,1	17,4	0,2	<0,1	<0,1		3	<0,1
QT-12		100,4	33,7	17,4	267,7	17,9	0,2	<0,1	<0,1		3	<0,1
QT-13		63,3	36,6	19,1	246,0	18,2	0,3	<0,1	<0,2		3	<0,1
QT-14		65,0	33,1	18,8	278,7	18,0	0,1	<0,1	<0,3		3	<0,1
QT-15		48,9	24,8	22,4	313,6	21,1	<0,1	<0,1	<0,1		3	<0,1
QT-16		93,7	24,8	18,7	229,6	18,3	0,5	<0,1	<0,1		3	0,1
QT-18		57,4	38,9	19,5	277,7	17,3	<0,1	<0,1	<0,2		3	<0,1
QT-19		71,1	49,6	20,1	270,8	17,9	0,1	0,2	0,3		3	<0,1
QT-22		53,7	25,5	19,9	310,4	18,4	<0,1	<0,1	<0,2		3	<0,1
QT-25		59,1	27,6	19,2	236,8	18,7	0,1	<0,1	<0,1		3	<0,1
QT-27		62,1	27,4	18,8	224,8	19,5	<0,1	<0,1	<0,1		3	<0,1
Média		67	32,8	19,6	275,1	18,5	0,2	<0,1	<0,2		3	<0,1
Média Crustal		110	316	20,7	237	26	1,4	0,06	0,10	-	2,5	0,31
Folhelhos ¹		140	300	26	160	11	2,6	0,07	0,3	-	6	1,5

* não analisado

¹Wedepohl (1995)

(15): quantidade de amostra

Tabela 13 – Concentrações dos elementos-traço dos fragmentos cerâmicos do sítio Quebrada Tacana (15).

Amostra	conclusão											
	Cs ppm	Ba ppm	Hf ppm	Ta ppm	W ppm	Au ppb	Hg ppm	Tl ppm	Pb ppm	Bi ppm	Th ppm	U ppm
QT-02	6,0	333	7,3	1,2	2,0	3,1	0,02	0,2	19,1	0,2	11,9	3,1
QT-03	7,7	361	9,8	1,3	2,1	2,5	0,02	<0,1	21,0	0,2	12,8	3,7
QT-05	8,0	433	8,6	1,5	2,5	2,5	0,02	0,2	19,0	0,2	14,2	3,9
QT-06	5,2	325	8,4	1,3	1,9	5,6	0,01	0,1	15,6	0,2	12,5	3,1
QT-10	4,9	285	9,2	1,2	3,9	2,5	0,04	0,1	12,9	0,2	10,0	3,0
QT-12	8,0	308	8,4	1,3	2,3	4,1	0,02	0,3	17,5	0,3	10,7	2,9
QT-13	5,3	362	7,0	1,3	2,1	8,9	0,04	0,2	19,6	0,2	12,4	3,2
QT-14	6,1	475	8,3	1,2	2,2	0,9	0,05	<0,1	17,1	0,3	10,4	2,8
QT-15	5,2	302	9,6	1,4	2,1	0,5	0,03	0,1	17,0	0,3	13,1	3,5
QT-16	6,5	395	6,7	1,2	2,2	1,8	0,02	0,2	19,1	0,3	13,4	3,0
QT-18	5,0	427	8,2	1,2	1,8	1,0	0,04	<0,1	18,5	0,2	12,0	3,3
QT-19	6,3	452	8,0	1,3	2,1	10,4	0,04	0,1	20,1	0,3	13,1	3,4
QT-22	5,2	376	9,1	1,3	4,1	<0,5	0,04	<0,1	16,3	0,2	12,7	3,5
QT-25	4,9	336	7,3	1,2	2,1	1,6	0,02	0,1	18,0	0,3	13,3	3,3
QT-27	6,5	360	6,6	1,4	2,0	<0,5	0,05	0,1	18,8	0,3	13,2	3,2
Média	6,1	369	8,2	1,3	2,4	3,5	0,0	0,2	18	0,2	12,4	3,3
Média Crustal	5,8	668	-	1,5	1,4	-	0,056	0,75	-	0,123	10,3	2,5
Folhelhos ¹	5	580	-	0,8	1,8	-	0,4	1,4	-	-	12	3,7

¹Wedepohl (1995)

(15): quantidade de amostra

Tabela 14 – Concentrações dos elementos-traço dos fragmentos cerâmicos do sítio Juruti (4).

Amostra	continua											
	Be* ppm	Sc ppm	V ppm	Cr ppm	MnO %	Co ppm	Ni ppm	Cu ppm	Zn ppm	Ga ppm	Ge* ppm	As ppm
JU1-TP1		17	115	34,21	0,02	6,5	20,8	28,5	91	23,4		4,8
JU2-TP1		15	99	23,95	0,04	9,3	23,3	27,3	146	20,7		2,7
JU1-TP2		12	90	30,79	0,05	4,3	18,0	21,1	147	21,6		2,4
JU2-TP2		10	72	20,53	0,03	2,7	8,5	16,3	77	19,0		1,7
Média		14	94	27,37	0,04	5,7	17,7	23,3	115	21,2		2,9
Média Crustal	-	7	53	35	0,07	11,6	18,6	14,3	52	14	-	2
Folhelhos ¹	-	13	130	90	0,11	19	68	45	95	19	-	13

* não analisado

¹Wedepohl (1995)

(4): quantidade de amostra

Tabela 14 – Concentrações dos elementos-traço dos fragmentos cerâmicos do sítio Juruti (4).

Amostra	continuação											
	Se* ppm	Rb ppm	Sr ppm	Y ppm	Zr ppm	Nb ppm	Mo ppm	Ag ppm	Cd ppm	In* ppm	Sn ppm	Sb ppm
JU1-TP1		121,8	64,8	23,2	139,6	15,9	0,4	<0,1	<0,2		4	<0,1
JU2-TP1		128,8	70,1	22,1	124,7	15,0	0,1	<0,1	<0,3		3	<0,1
JU1-TP2		102,2	79,2	23,3	148,9	12,8	0,3	<0,1	<1,1		3	<0,1
JU2-TP2		54,1	54,3	17,9	165,7	12,4	0,2	<0,1	<0,3		3	<0,1
Média		101,7	67,1	21,6	144,7	14,0	0,3	<0,1	<0,5		3	<0,1
Média Crustal		110	316	20,7	237	26	1,4	0,06	0,10	-	2,5	0,31
Folhelhos ¹		140	300	26	160	11	2,6	0,07	0,3	-	6	1,5

* não analisado

¹Wedepohl (1995)

(4): quantidade de amostra

Tabela 14 – Concentrações dos elementos-traço dos fragmentos cerâmicos do sítio Juruti (4).

Amostra	conclusão											
	Cs ppm	Ba ppm	Hf ppm	Ta ppm	W ppm	Au ppb	Hg ppm	Tl ppm	Pb ppm	Bi ppm	Th ppm	U ppm
JU1-TP1	9,8	485	4,1	1,4	1,6	3,1	0,02	0,4	20,9	0,2	14,2	3,5
JU2-TP1	11,7	538	3,6	1,0	1,7	117,5	<0,01	0,5	17,7	0,3	12,2	3,0
JU1-TP2	9,3	472	4,7	0,9	1,7	1,5	0,02	0,9	29,3	0,3	12,9	3,5
JU2-TP2	5,0	341	4,6	1,0	1,3	1,4	<0,01	0,1	17,5	0,2	12,4	2,7
Média	9,0	459	4,3	1,1	1,6	30,5	0,0	0,5	21,4	0,3	12,9	3,2
Média Crustal	5,8	668	-	1,5	1,4	-	5,8	0,75	-	0,123	10,3	2,5
Folhelhos ¹	5	580	-	0,8	1,8	-	2,8	1,4	-	-	12	3,7

¹Wedepohl (1995)

(4): quantidade de amostra

Tabela 15 – Concentrações dos elementos-traço dos fragmentos cerâmicos do sítio Barcarena 8 (5).

Amostra	continua											
	Be* ppm	Sc ppm	V ppm	Cr ppm	MnO %	Co ppm	Ni ppm	Cu ppm	Zn ppm	Ga ppm	Ge* ppm	As ppm
BA08-01		11	112	30,79	<0,01	3,5	<20	6,9	26	18,8		2,7
BA08-02A		14	141	47,89	<0,01	26,0	49	12,4	48	22,0		9,4
BA08-02B		16	112	51,32	<0,01	3,9	29	15,6	29	20,3		1,1
BA08-03A		14	148	44,47	<0,01	2,6	28	6,7	21	24,9		3,6
BA08-03B		13	122	51,32	<0,01	3,6	31	6,8	25	24,5		0,7
Média		14	127	45,16	<0,01	7,9	34	9,7	30	22,1		3,5
Média Crustal	-	7	53	35	0,07	11,6	18,6	14,3	52	14	-	2
Folhelhos ¹	-	13	130	90	0,11	19	68	45	95	19	-	13

* não analisado

¹Wedepohl (1995)

(5): quantidade de amostra

Tabela 15 – Concentrações dos elementos-traço dos fragmentos cerâmicos do sítio Barcarena 8.

Amostra	continuação											
	Se* ppm	Rb ppm	Sr ppm	Y ppm	Zr ppm	Nb ppm	Mo ppm	Ag ppm	Cd ppm	In ppm	Sn ppm	Sb ppm
BA08-01		44,7	24,9	21,6	221,6	17,6	0,2	<0,1	<0,1		3	<0,1
BA08-02A		54,5	34,7	25,4	267,9	21,7	0,4	<0,1	<0,1		4	<0,1
BA08-02B		58,3	29,6	28,1	385,7	24,1	0,2	<0,1	<0,1		5	<0,1
BA08-03A		64,4	32,1	24,2	258,9	25,3	0,7	<0,1	<0,1		4	<0,1
BA08-03B		63,6	40,9	23,1	342,6	25,6	0,1	<0,1	<0,1		4	<0,1
Média		57,1	32,4	24,5	295,3	22,9	0,3	<0,1	<0,1		4	<0,1
Média Crustal		110	316	20,7	237	26	1,4	0,06	0,10	-	2,5	0,31
Folhelhos ¹		140	300	26	160	11	2,6	0,07	0,3	-	6	1,5

* não analisado

¹Wedepohl (1995)

(5): quantidade de amostra

Tabela 15 – Concentrações dos elementos traço dos fragmentos cerâmicos do sítio Barcarena 8 (5).

Amostra	Cs	Ba	Hf	Ta	W	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Th	U	conclusão
	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppb	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	
BA08-01	6,4	243	6,6	1,3	1,5	<0,5	0,06	0,2	13,9	0,3	14,3	3,2	
BA08-02A	6,7	258	7,8	1,4	2,0	0,5	0,08	0,1	19,1	0,4	16,7	3,7	
BA08-02B	5,9	315	10,8	1,6	2,3	1,4	0,09	0,1	17,8	0,3	19,0	4,2	
BA08-03A	8,8	301	7,1	1,7	2,7	0,8	0,07	0,2	23,1	0,3	17,2	3,4	
BA08-03B	7,0	285	10,0	1,6	2,7	1,3	0,07	0,2	31,5	0,3	17,1	3,3	
Média	7	280	8,5	1,5	2,2	1,0	0,07	0,2	21,1	0,3	16,9	3,6	
Média Crustal	5,8	668	-	1,5	1,4	-	0,056	0,75	-	0,123	10,3	2,5	
Folhelhos ¹	5	580	-	0,8	1,8	-	0,4	1,4	-	-	12	3,7	

¹Wedepohl (1995)

(5): quantidade de amostra

No diagrama ternário Rb-Sr-Ba (Figura 14) verifica-se que quase todos os fragmentos cerâmicos descrevem um campo único, que varia apenas entre Sr e Ba, em que os fragmentos do sítio Raimundo tendem a um teor maior de Ba e Juruti e Raimundo a maior teor de Sr e menor Rb. Já no diagrama V-As-Zn (Figura 14) observa-se também um campo único, porém com os fragmentos cerâmicos do sítio Raimundo se destacando com maior teor de As, enquanto os demais são proporcionalmente pobres neste elemento, mas se distinguem entre V e Zn: Juruti com maior teor de Zn e Barcarena com maior teor de V. Estes resultados sugerem, portanto, que os fragmentos investigados, embora procedentes de sítios distintos e geograficamente muito distantes entre si, apresentam fortes similaridades geoquímicas entre si, distinguindo-se parcialmente os sítios Raimundo e Juruti. Embora as matérias-primas sejam ligeiramente distintas entre si, elas derivaram de rochas com composição crustal, com sedimentos argilosos e/ou saprólitos.

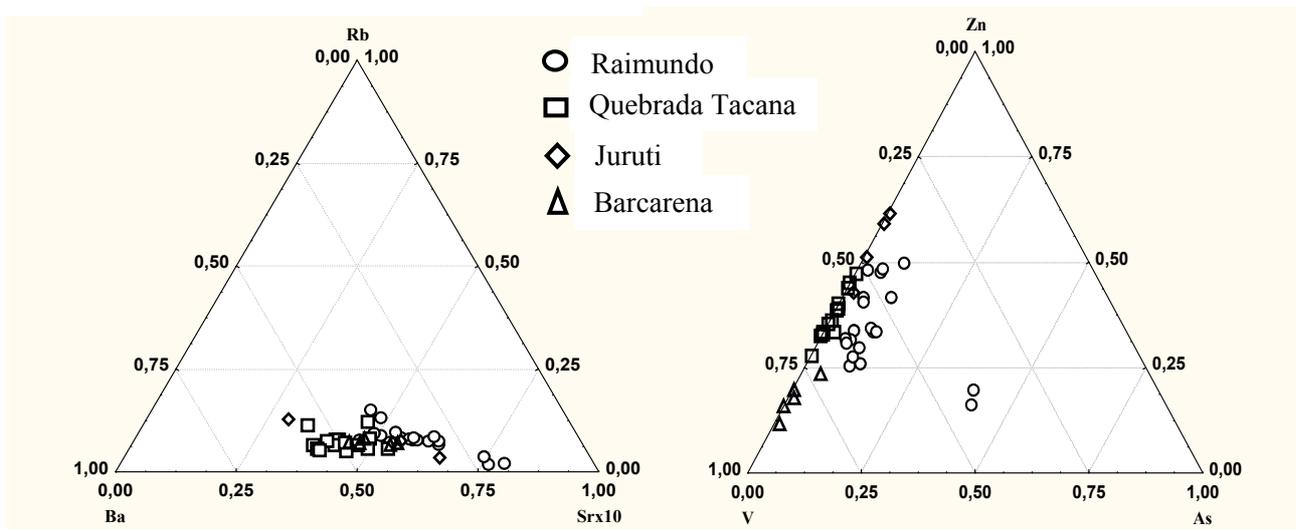


Figura 14 - Diagramas das concentrações de Rb-Sr-Ba e Zn-As-V.

Na figura 15, observa-se excelente correlação entre Al_2O_3 e Ga, que é clássica em sedimentos, saprólitos, solos e lateritos ricos em minerais de argila e oxi-hidróxidos de Fe (Hieronymus *et al.* 2001, Kotschoubey *et al.* 2005). Todas as amostras nos quatro sítios descrevem um único campo com a mesma equação da reta, exceto Barcarena.

No conjunto de amostras dos quatro sítios não se observa a clássica correlação positiva $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{V}$ (Figura 15). Por outro lado a figura mostra que os sítios se distinguem em termos de teores de Fe_2O_3 . No entanto observando as amostras segundo cada sítio as correlações são muito boas, com Quebrada Tacana e Barcarena paralelas entre si e divergentes de Raimundo e Juruti, exceto para os fragmentos de Barcarena, indicando que estes compostos estejam associados a um mineral, provavelmente goethita.

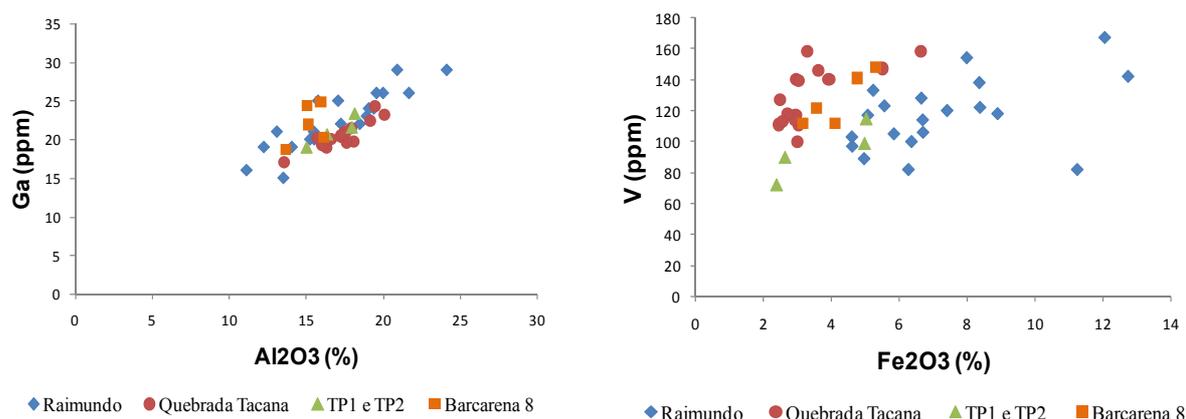


Figura 15 – Correlações entre Al₂O₃ e Ga; Fe₂O₃ e V.

O digrama de dispersão para P₂O₅ e CaO evidencia a ausência de correlação entre estes componentes, os teores de CaO estão elevados apenas em dois fragmentos do sítio Raimundo e caracterizam a presença do mineral calcita. Comportamento semelhante é exibido entre P₂O₅ e os componentes Al₂O₃ e Fe₂O₃ (Figura 15), indicando a existência de fases minerais distintas, representadas por caulinita, metacaulinita e goethita/hematita.

Considerando que o mineral mais comum é a apatita, embora não tenha sido identificada nas amostras de cerâmicas estudadas, aliás nenhum mineral formado de fósforo foi possível identificar nas amostras investigadas, tentou-se avaliar uma possível correlação matemática entre CaO e P₂O₅. A figura 16 mostra claramente a ausência de correlação entre estes componentes, já previsível, pois os teores de CaO, são em geral muito baixos, incompatíveis estequiometricamente com os teores de P₂O₅. Por outro lado, P₂O₅ mostra correlação positiva com Sr e Ba que está ausente apenas em Barcarena. Isto sugere a presença de crandallita-goyazita, amorfa, ou abaixo do limite de detecção de DRX, pois estes fosfatos compreendem estruturas favoráveis à fixação de elementos como Sr, Ba, ETR, U, Th e outros (Cassedane & Carvalho 1990; Costa 1991; Neto & Toledo 1999; Toledo *et al.* 2006). A tendência linear entre Rb-Ba e Rb-Sr é significativa, podendo retratar tanto os fosfatos amorfos bem como as micas e argilas 2:1. Os valores mais altos de P, Sr, Ba e Rb estão, portanto em Juruti, como já detectado.

Como a maioria do fósforo em cerâmicas arqueológicas da Amazônia (Coelho *et al.* 1995 e 1996; Costa *et al.* 2004; Costa *et al.* 2009) está ligado ao alumínio, como fosfato, tentou-se a correlação entre alumínio e fósforo, embora seja mais complexa, pois grande

parte do Al_2O_3 está ligada aos minerais de argila e micáceos, além dos feldspatos. Também não se encontrou correlação entre estes componentes químicos, certamente pelos motivos apresentados. Em Barcarena, como já mostrado, os teores de P_2O_5 são sub-crustais. Os mais altos estão em Juruti.

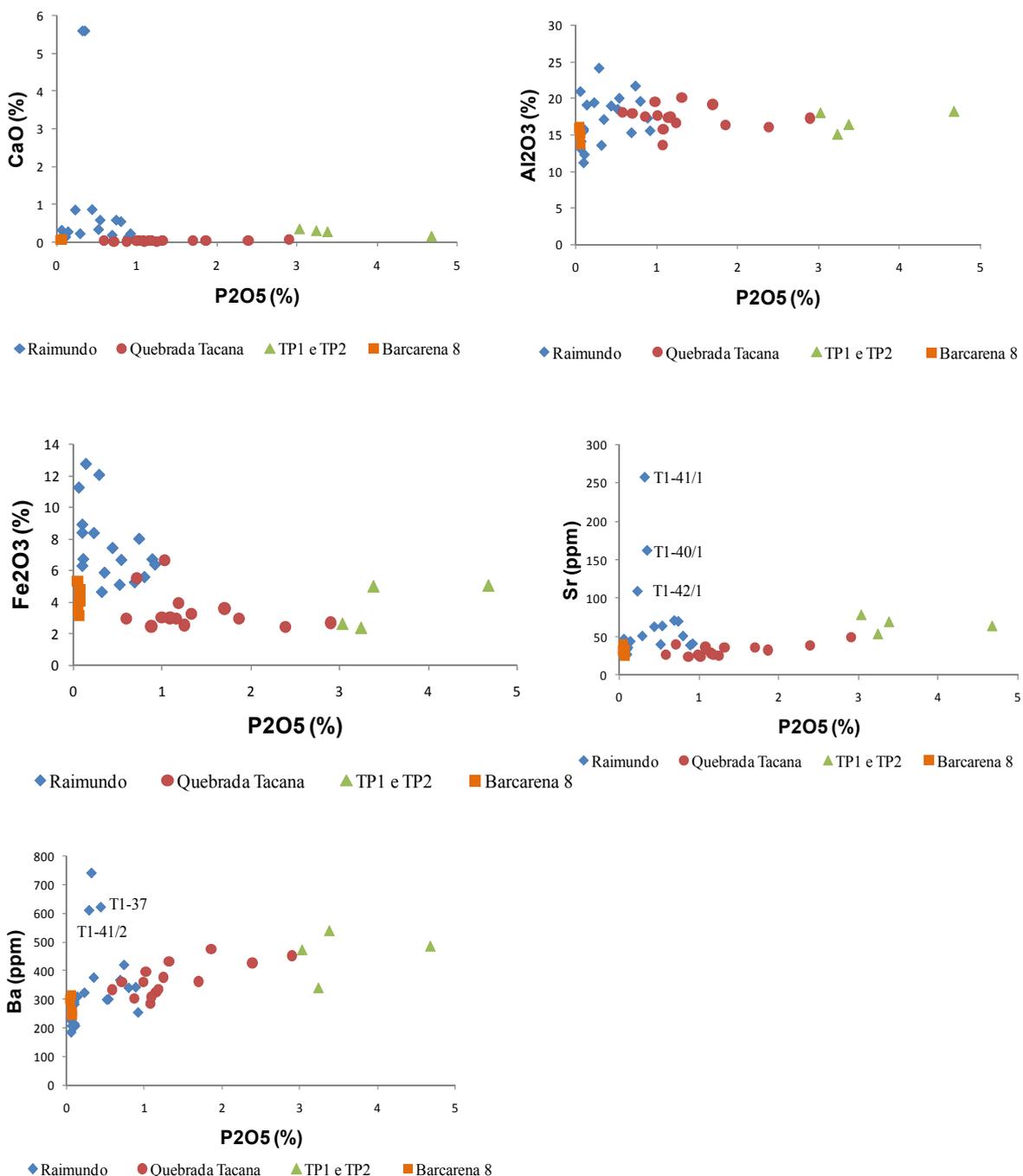


Figura 16 – Diagramas de dispersão entre P_2O_5 e os componentes (CaO , Al_2O_3 e Fe_2O_3) e elementos-traço (Sr e Ba).

A correlação entre Zr e Nb mostra tendência linear no conjunto dos quatro sítios, mas individualmente a tendência somente se espelha no sítio Raimundo, aliás com grande variação (Figura 17). No sítio Juruti a tendência parece negativa. Outro par de correlação entre elementos que formam minerais estáveis, está representado por U-Th (Figura 17). O conjunto dos quatro sítios mostra um único campo com excelente tendência linear, que é dominado pelo sítio Raimundo, e paralelizada pelas amostras de Barcarena; Juruti e Quebrada Tacana descrevem tendência linear paralela entre si e divergente dos anteriores.

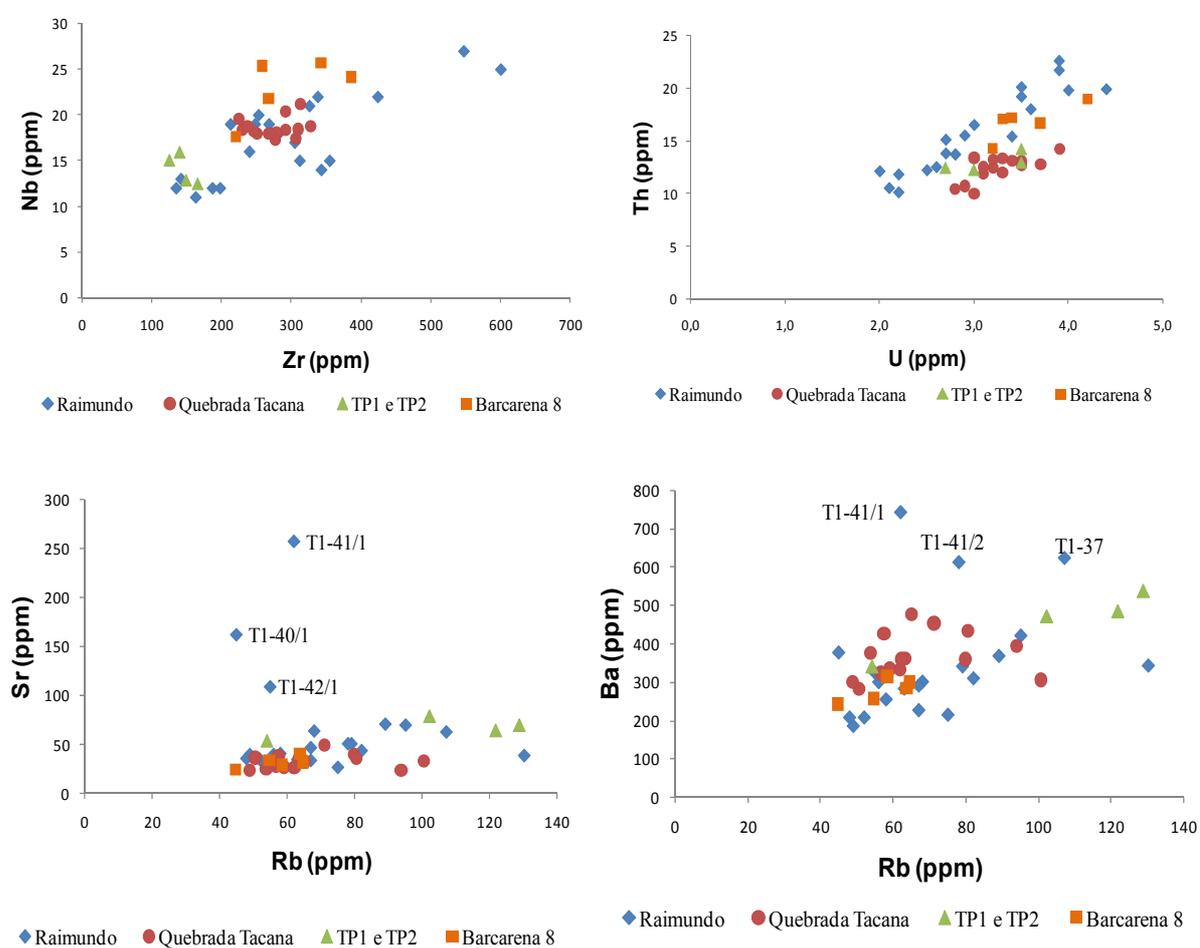


Figura 17 – Correlações entre diversos elementos-traço.

As concentrações dos elementos-traço, os pares de correlações e os diagramas ternários, mostram que embora em todos os sítios os valores sejam equivalentes ou inferiores aqueles dos folhelhos e da média crustal, os fragmentos cerâmicos não são idênticos quimicamente entre os sítios investigados. Os fragmentos do sítio Raimundo se equivalem aqueles de Barcarena, embora, como visto anteriormente, distinguem-se pelos teores de P_2O_5 , praticamente ínfimo ($<0,10$) em Barcarena. Por outro lado os fragmentos de Juruti e Quebrada Tacana são comparáveis entre si, em que os teores de P_2O_5 , Ba, Sr, e Rb são mais altos em Juruti. Pode-se então deduzir que a matéria-prima empregada nas cerâmicas de Raimundo e Barcarena diverge parcialmente daquela de Juruti e Quebrada Tacana.

3.2.3 Elementos terras raras (ETR)

As concentrações dos ETR nos fragmentos cerâmicos se equivalem nos sítios estudados exceto em Juruti, cujos valores são ligeiramente superiores, mesmo assim inferiores aqueles observados na média crustal e em sedimentos, indicando que possivelmente foram diluídos com a adição de antiplástico como areia quartzosa, cauxi e cariapé, e até mesmo conchas carbonáticas (Tabela 16).

Tabela 16 – Concentrações médias dos elementos terras raras dos sítios Raimundo, Quebrada Tacana, Juruti e Barcarena 8.

Sítio e Comparações	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm
Raimundo (20)	29,2	57,2	5,7	19,8	3,8	0,8	3,4	0,6	3,8	0,8	2,5	0,4	2,4	0,4
Quebrada Tacana (15)	22,4	42,4	4,9	16,7	2,9	0,5	2,9	0,5	3,1	0,7	2,1	0,4	2,3	0,4
Juruti (4)	38,9	81,1	8,8	31,4	5,3	1,0	4,7	0,7	3,9	0,8	2,2	0,4	2,2	0,3
Barcarena 8 (5)	19,2	43,6	4,8	18,1	3,4	0,7	3,2	0,6	3,9	0,8	2,7	0,4	2,8	0,4
Média Crustal	32,3	67,7	1,6	25,9	4,7	0,95	2,8	0,5	2,9	0,62	0,95	-	1,5	0,27
Folhelhos¹	92	59	5,6	24	6,4	1	6,4	1	4,6	1,2	2,5	0,2	2,6	0,7

¹ Wedepohl (1995)

(20): quantidade de amostras

Tabela 17 – Concentrações dos elementos terras raras das cerâmicas do sítio Raimundo (20).

Amostra	La ppm	Ce ppm	Pr ppm	Nd ppm	Sm ppm	Eu ppm	Gd ppm	Tb ppm	Dy ppm	Ho ppm	Er ppm	Tm ppm	Yb ppm	Lu ppm
T1-13	33,3	60,9	5,92	19	3,7	0,75	3,1	0,6	3,7	0,8	2,6	0,4	2,5	0,39
T1-15	34,7	62,7	6,02	21,5	4	0,81	3,4	0,6	4	0,9	2,9	0,45	2,9	0,45
T1-18/8	40,2	74,2	7,26	26,2	4,7	0,98	3,9	0,6	3,9	0,8	2,7	0,4	2,5	0,38
T1-18/11	33,2	67,3	7,14	24,8	4,9	1,1	4,1	0,7	4,5	0,9	2,7	0,4	2,6	0,40
T1-20	32,2	60,9	5,97	21,1	4,1	0,85	3,5	0,7	4,4	1	3,2	0,5	3,2	0,52
T1-22	31,5	62,8	6,73	23,6	4,7	0,99	3,8	0,7	4,2	0,9	2,6	0,39	2,6	0,38
T1-37	28,8	56,5	5,49	19,6	3,8	0,8	3,5	0,7	4,4	1	3,2	0,49	3,1	0,45
T1-38	31,7	61,2	6,12	23	4,5	0,96	3,9	0,6	3,9	0,8	2,6	0,38	2,4	0,35
T1-40/1	33,8	64,2	6,53	22,1	4,2	1,13	3,1	0,5	2,8	0,5	1,6	0,23	1,4	0,21
T1-40/2	20,7	42,8	4,1	15	2,9	0,63	2,5	0,4	2,9	0,6	2	0,3	1,9	0,30
T1-41/1	23,7	43,5	4,34	15	2,9	0,59	2,7	0,6	3,8	0,8	2,4	0,37	2,5	0,39
T1-41/2	47,3	91,8	9,2	33,8	6,3	1,29	4,8	0,8	4,5	0,9	2,9	0,44	2,6	0,40
T1-41/4	32	54,7	5,42	17,7	3,2	0,75	3,2	0,6	4,2	0,9	2,8	0,47	3,1	0,48
T1-42/1	37,1	70,5	7,13	22,7	4,3	1,01	3,6	0,6	3,6	0,7	2,1	0,31	2	0,32
T1-42/2	31,4	70,1	6,46	21,6	4,1	0,95	4	0,8	5	1	3	0,48	3,1	0,47
T1-43/1	19,1	42,7	4,27	15,2	3,2	0,68	2,9	0,5	3,1	0,6	1,9	0,29	1,9	0,28
T1-43/2	16,3	37,3	3,7	12,4	2,4	0,58	2,5	0,4	2,7	0,5	1,6	0,24	1,6	0,24
T1-43/3	12	25,6	2,45	8,2	1,5	0,38	1,7	0,3	2,4	0,5	1,6	0,24	1,6	0,26
T1-44/4	23,8	43,4	4,21	14,2	2,5	0,56	2,6	0,5	3,3	0,7	2,2	0,34	2,3	0,35
T1-44/7	21,5	50,5	5,44	19,4	4,4	1,1	4,2	0,7	4,3	0,8	2,4	0,35	2,2	0,33
Média	29,2	57,2	5,7	19,8	3,8	0,8	3,4	0,6	3,8	0,8	2,5	0,4	2,4	0,4
Média Crustal	32,3	67,7	1,6	25,9	4,7	0,95	2,8	0,5	2,9	0,62	0,95	-	1,5	0,27
Folhelhos ¹	92	59	5,6	24	6,4	1	6,4	1	4,6	1,2	2,5	0,2	2,6	0,7

¹ Wedepohl (1995)

(20): quantidade de amostras

Tabela 18 – Concentrações dos elementos terras raras das cerâmicas do sítio Quebrada Tacana (15).

Amostra	La ppm	Ce ppm	Pr ppm	Nd ppm	Sm ppm	Eu ppm	Gd ppm	Tb ppm	Dy ppm	Ho ppm	Er ppm	Tm ppm	Yb ppm	Lu ppm
QT-02	23,8	44,8	5,16	18,3	3,05	0,59	2,88	0,52	2,99	0,67	1,99	0,34	2,16	0,34
QT-03	26,5	51,9	5,95	21,3	3,76	0,69	3,44	0,61	3,70	0,81	2,39	0,41	2,45	0,41
QT-05	29,5	54,4	6,19	21,5	3,66	0,65	3,64	0,60	3,59	0,81	2,34	0,41	2,56	0,40
QT-06	19,2	36,7	4,22	15,0	2,58	0,48	2,51	0,47	2,98	0,70	2,06	0,34	2,14	0,36
QT-10	20,1	38,9	4,31	15,1	2,57	0,47	2,59	0,46	2,90	0,65	1,96	0,31	2,19	0,34
QT-12	17,5	35,4	4,13	12,9	2,45	0,47	2,44	0,43	2,72	0,63	1,98	0,33	2,13	0,34
QT-13	22,8	42,1	4,95	16,7	2,81	0,56	2,88	0,49	2,88	0,69	1,94	0,34	2,24	0,35
QT-14	22,6	39,3	4,63	15,0	2,69	0,50	2,65	0,46	2,79	0,65	1,93	0,34	2,19	0,36
QT-15	25,2	46,3	5,43	18,4	3,03	0,60	3,08	0,54	3,45	0,81	2,40	0,41	2,68	0,42
QT-16	17,1	36,4	4,11	14,1	2,61	0,48	2,63	0,48	3,09	0,68	2,07	0,34	2,28	0,35
QT-18	22,5	42,1	4,87	17,0	2,86	0,51	2,82	0,47	2,90	0,65	2,05	0,35	2,21	0,35
QT-19	23,4	43,3	4,95	17,0	2,80	0,53	2,84	0,49	2,93	0,72	2,11	0,35	2,16	0,36
QT-22	23,8	44,7	5,09	17,4	2,91	0,56	2,93	0,51	3,04	0,71	2,13	0,37	2,42	0,37
QT-25	18,2	35,2	4,12	13,5	2,53	0,51	2,73	0,48	2,95	0,70	2,13	0,35	2,20	0,36
QT-27	23,3	44,3	5,19	18,0	3,03	0,59	2,92	0,50	2,98	0,68	2,00	0,33	2,27	0,34
Média	22,4	42,4	4,9	16,7	2,9	0,55	2,87	0,50	3,06	0,70	2,10	0,35	2,29	0,36
Média Crustal	32,3	67,7	1,6	25,9	4,7	0,95	2,8	0,5	2,9	0,62	0,95	-	1,5	0,27
Folhelhos ¹	92	59	5,6	24	6,4	1	6,4	1	4,6	1,2	2,5	0,2	2,6	0,7

¹Wedepohl (1995)

(15): quantidade de amostras

Tabela 19 – Concentrações dos elementos terras raras das cerâmicas de Juruti (4).

	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
Amostra	ppm													
JU1-TP1	37,6	79,5	9,31	33,3	6,12	1,14	5,19	0,78	4,41	0,86	2,38	0,40	2,54	0,37
JU2-TP1	50,1	108,2	10,66	37,4	5,92	1,17	5,41	0,78	4,26	0,83	2,16	0,35	2,06	0,31
JU1-TP2	33,2	68,8	8,03	29,9	5,35	1,08	4,85	0,75	3,97	0,86	2,42	0,39	2,43	0,38
JU2-TP2	34,6	67,9	7,00	24,9	3,85	0,71	3,52	0,52	3,06	0,61	1,79	0,30	1,86	0,30
Média	38,9	81,1	8,75	31,4	5,31	1,03	4,74	0,71	3,93	0,79	2,19	0,36	2,22	0,34
Média Crustal	32,3	67,7	1,6	25,9	4,7	0,95	2,8	0,5	2,9	0,62	0,95	-	1,5	0,27
Folhelhos¹	92	59	5,6	24	6,4	1	6,4	1	4,6	1,2	2,5	0,2	2,6	0,7

¹Wedepohl (1995)

(4): quantidade de amostras

Tabela 20 – Concentrações dos elementos terras raras das cerâmicas do sítio Barcarena 8 (5).

	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
Amostra	ppm													
BA08-01	20,1	42,7	5,04	18,2	3,36	0,65	3,23	0,60	3,59	0,74	2,33	0,38	2,27	0,37
BA08-02A	17,7	43,5	4,57	18,1	3,35	0,76	3,19	0,66	4,17	0,85	2,75	0,43	2,83	0,43
BA08-02B	17,1	45,4	5,07	19,9	4,19	0,89	3,91	0,77	4,66	1,01	3,20	0,51	3,35	0,50
BA08-03A	19,2	45,2	4,89	18,9	3,39	0,69	3,02	0,61	3,77	0,79	2,57	0,43	2,75	0,42
BA08-03B	21,8	41,1	4,47	15,6	2,79	0,55	2,63	0,55	3,47	0,77	2,53	0,40	2,76	0,41
Média	19,2	43,6	4,81	18,1	3,42	0,71	3,20	0,64	3,93	0,83	2,68	0,43	2,79	0,43
Média Crustal	32,3	67,7	1,6	25,9	4,7	0,95	2,8	0,5	2,9	0,62	0,95	-	1,5	0,27
Folhelhos¹	92	59	5,6	24	6,4	1	6,4	1	4,6	1,2	2,5	0,2	2,6	0,7

¹Wedepohl (1995)

(5): quantidade de amostras

O padrão de distribuição dos elementos terras raras normalizados aos condritos é por outro lado praticamente idêntico nos fragmentos cerâmicos dos quatro sítios investigados. O padrão se caracteriza pelo enriquecimento nos ETRL, padrão sub-horizontal (ou seja, sem variação) dos ETRP e expressiva anomalia negativa em európio, que é menos acentuada no sítio Raimundo de Caxiuana (Figura 18). A divergência está apenas nas amostras de Barcarena, dada pelos teores mais baixos dos ETR.

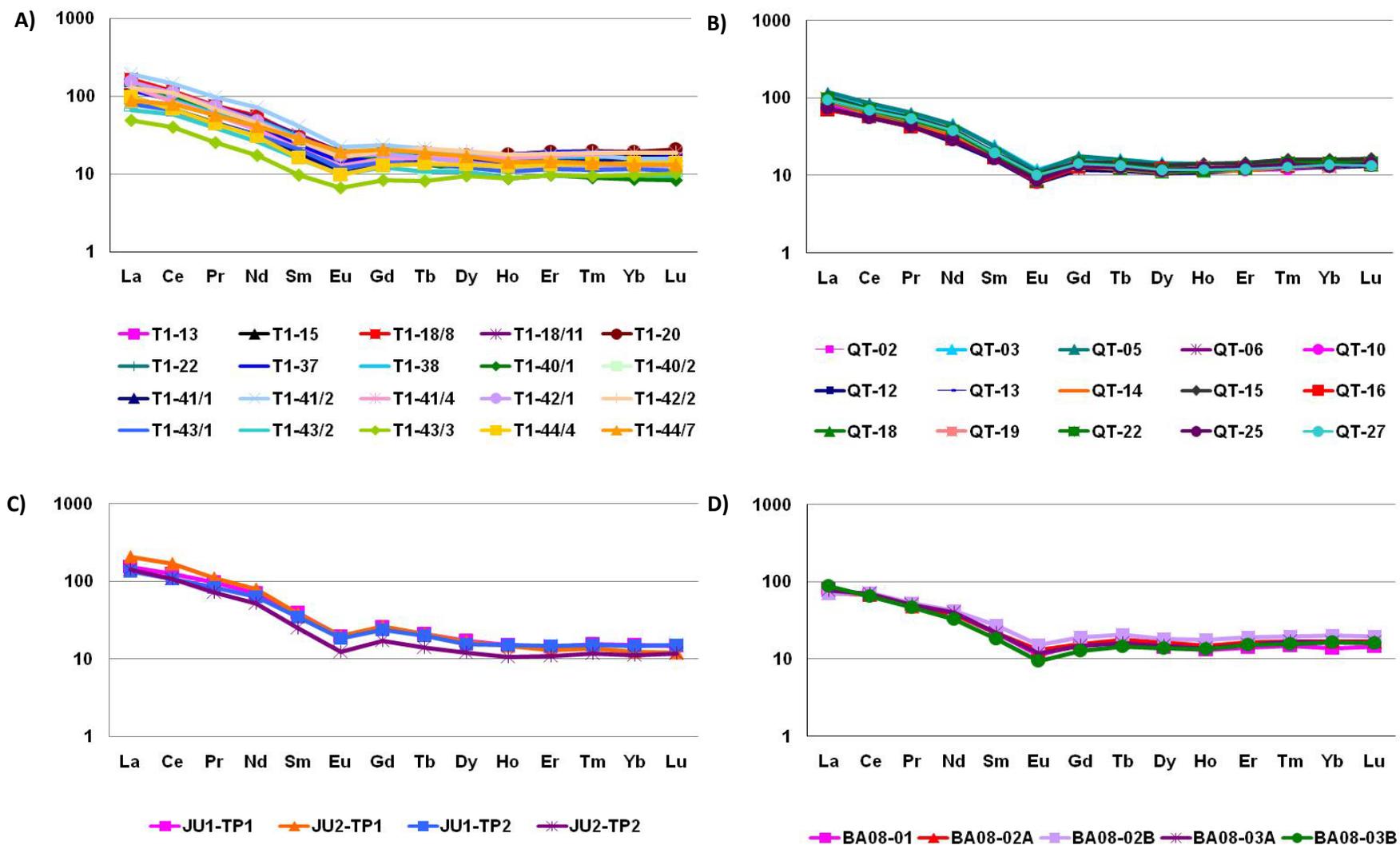


Figura 18 - Normalização dos ETR nos fragmentos cerâmicos dos sítios Raimundo (A), Quebrada Tacana (B), Juruti (C) e Barcarena 8 (D) em relação aos condritos.

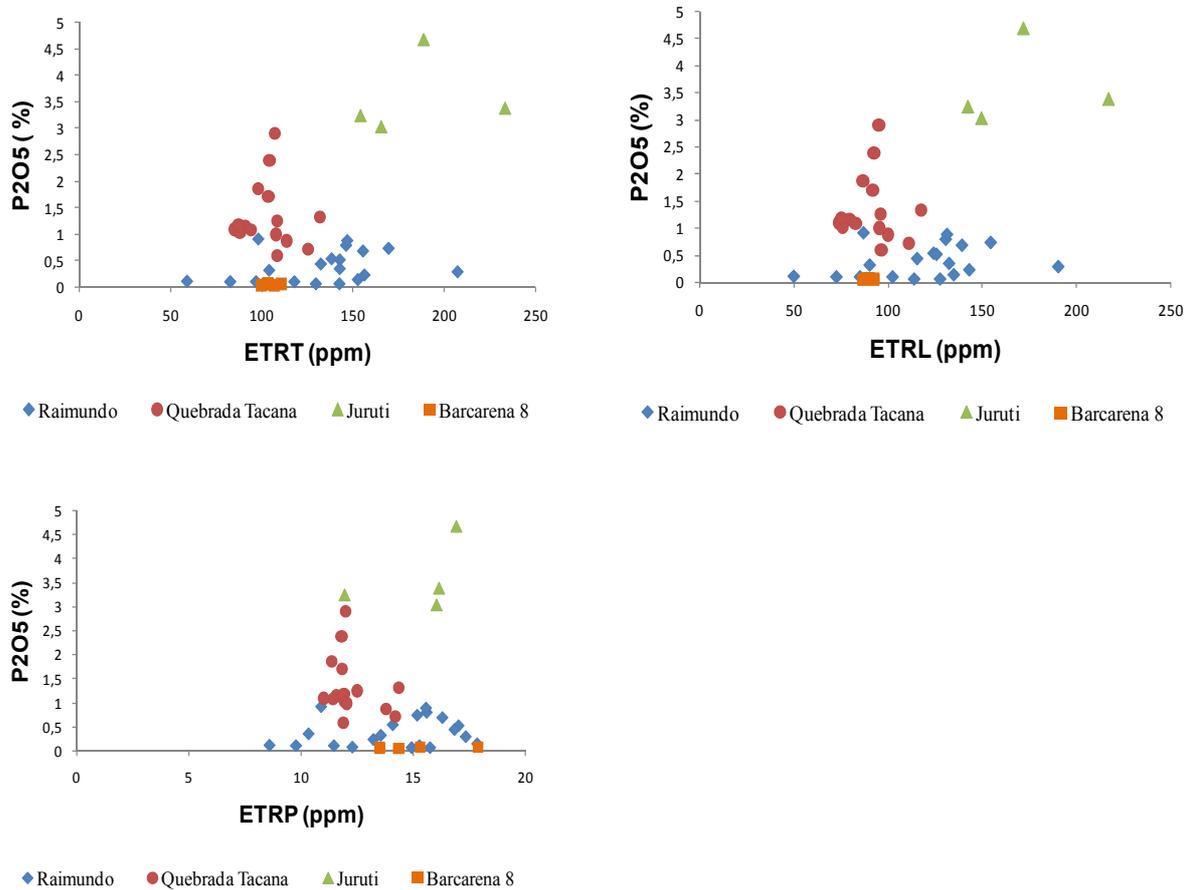


Figura 19 – Diagrama de dispersão entre ETRT, ETRL, ETRP e P₂O₅.

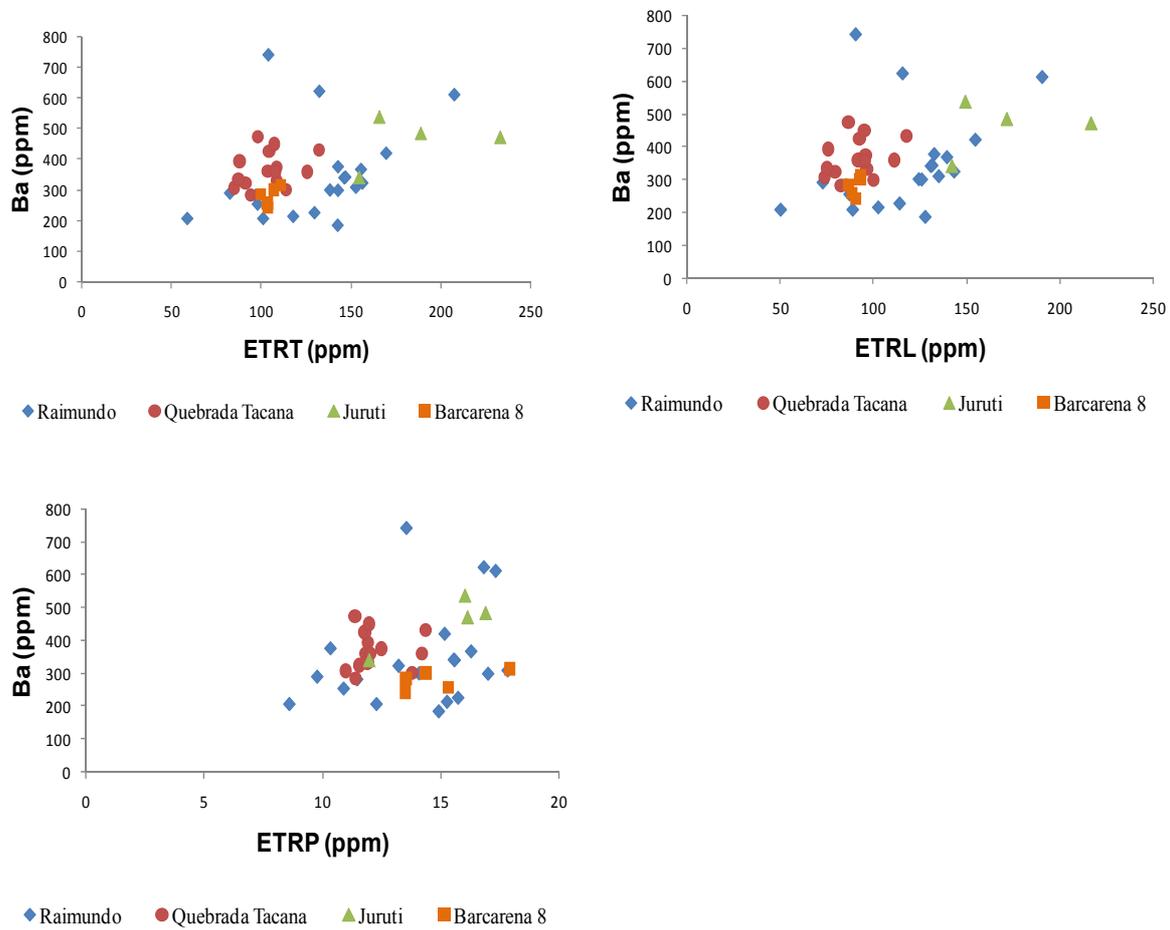


Figura 20 - Diagrama de dispersão entre ETRT, ETRL, ETRP e Ba.

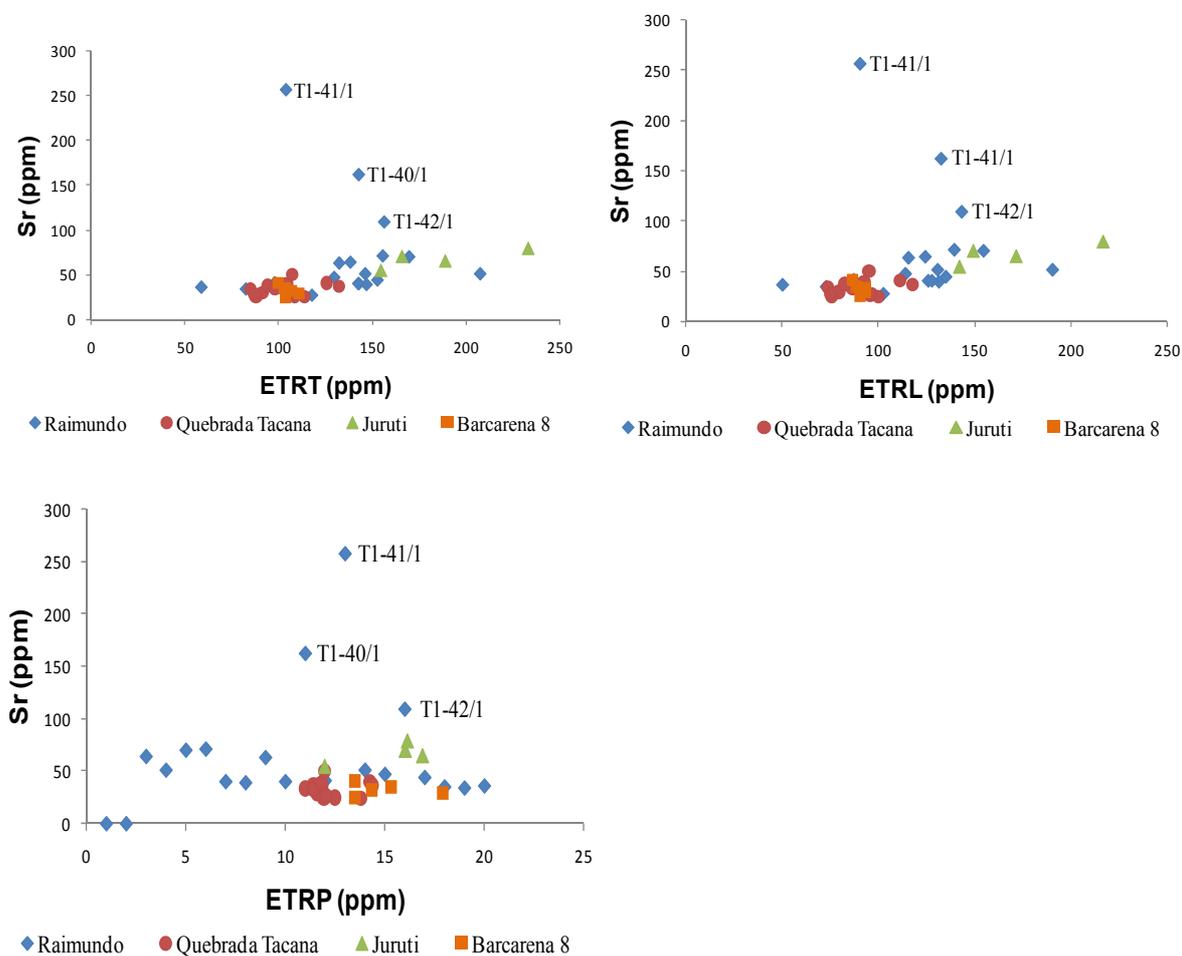


Figura 21 – Pares de correlação entre ETRT, ETRL, ETRP e Sr.

3.2.4 Fertilidade potencial das cerâmicas

Neste item, os fragmentos cerâmicos serão tratados como possíveis fontes potenciais de nutrientes indispensáveis ao desenvolvimento da vida vegetal, tais como, Ca, Mg, Zn, Mn e P. Dentro desse contexto foram objetos de análises químicas para avaliação da fertilidade de acordo com parâmetros pré-existentes de classificação para os teores de nutrientes em solos. Como não foram encontrados trabalhos com este tipo de abordagem para fragmentos cerâmicos arqueológicos, os resultados obtidos foram comparados aos de solos, especialmente tipo TPA, nos quais são encontrados esses fragmentos, e que normalmente são férteis (Kern & Kämpf 1989; Kern 1996; Kern & Costa 1997; Costa *et al.* 2003; Falcão & Borges 2006; Glaser *et al.* apud Ruivo *et al.* 2006; Moreira 2007).

Para caracterizar um solo com uma boa fertilidade natural, devem ser considerados Soma de Bases (SB), Saturação por Bases (V), Capacidade de Troca Catiônica (CTC), Saturação de Alumínio, Saturação de Sódio. Entretanto, a obtenção de tais dados foi limitada pela escassez e pelo volume de material, além do que esses fragmentos foram tratados individualmente, o que permitiu calcular somente os valores de SB e determinar os teores de nutrientes.

Os resultados obtidos para os fragmentos de cerâmicas mostram que os que se destacaram com os maiores valores de nutrientes foram aqueles do sítio Raimundo (Ca, Mg e Mn) e Juruti (K, Na, Zn e P):

De um modo geral, os teores de $K_{\text{trocável}}$ foram altos para todos os fragmentos cerâmicos analisados (Tabela 21), os que os caracterizariam como férteis (Tabela 22). Além disso, os valores médios de $K_{\text{trocável}}$ para os fragmentos cerâmicos foram superiores aos valores encontrados para solos tipo TPA em diversos sítios de Caxiuanã (Raimundo, Ilha de Terra, Manduquinha Norte, Manduquinha Sul, Mina II, Ponta Alegre) (Figura 22), considerados férteis (Kern 1996; Gurjão 2003 apud Carmo *et al.* 2007; Meireles 2004 apud Carmo *et al.* 2007; Carmo *et al.* 2007). Os elevados teores de $K_{\text{trocável}}$ presentes nos fragmentos cerâmicos podem ser atribuídos à presença de minerais de argilas (illita), cuja fonte poderia ser os feldspatos potássicos (microclíneo), mica e até a própria illita, ao serem alterados pelos processos intempéricos pós-descarte.

Os teores de $Na_{\text{trocável}}$ determinados para os fragmentos cerâmicos foram elevados e seus teores médios foram superiores aos determinados em solos tipo TPA da região de

Caxiuanã (Figura 22), o $\text{Na}_{\text{troçável}}$ foi considerado por ser incluído no cálculo de Soma de Bases (SB).

Os teores mais altos de $\text{Ca}_{\text{troçável}}$ foram detectados em apenas duas amostras do sítio Raimundo, enquanto na Quebrada Tacana e Juruti variaram de médio a baixo e em Barcarena 8 são baixos (Tabelas 21 e 22). O teor mais elevado de $\text{Ca}_{\text{troçável}}$ foi constatado em um fragmento cerâmico pertencente ao sítio Raimundo, que apresenta fragmentos de conchas, utilizados como tempero. Quando comparados a solos tipo TPA dos sítios de Caxiuanã, os teores de $\text{Ca}_{\text{troçável}}$ nos fragmentos se equivalem ou são mais elevados (sítio Raimundo sem roçado com $9,1 \text{ cmol}_c/\text{dm}^3$; Manduquinha Sul com $9 \text{ cmol}_c/\text{dm}^3$, Raimundo com roçado $6,6 \text{ cmol}_c/\text{dm}^3$, Ilha de Terra com $2,8 \text{ cmol}_c/\text{dm}^3$, Mina II e Ponta Alegre ambos com $1,3 \text{ cmol}_c/\text{dm}^3$) (Figura 22). Os fragmentos cerâmicos de Quebrada Tacana e Barcarena 8 apresentaram valores médios de Ca inferiores aos do solo dos sítios de Caxiuanã, enquanto que Juruti foi superior apenas aos sítios Mina II e Ponta Alegre (ambos com teores de $1,3 \text{ cmol}_c/\text{dm}^3$ de $\text{Ca}_{\text{troçável}}$) (Figura 22).

Os teores de $\text{Mg}_{\text{troçável}}$ variaram de baixo a bom nos fragmentos cerâmicos dos sítios Raimundo e Quebrada Tacana, enquanto que Juruti de baixo a médio e nos fragmentos do sítio Barcarena 8 os teores de $\text{Mg}_{\text{troçável}}$ foram baixos (Tabela 22). Os teores médios de $\text{Mg}_{\text{troçável}}$ nos fragmentos cerâmicos de Quebrada Tacana, Juruti e Barcarena 8 foram superiores apenas aos teores médios dos sítios Mina II e Ponta Alegre ($0,2$ e $0,07 \text{ cmol}_c/\text{dm}^3$, respectivamente), por outro lado, os fragmentos cerâmicos de Raimundo superaram além destes os teores médios do sítio Ilha de Terra ($0,5 \text{ cmol}_c/\text{dm}^3$) (Figura 22).

Os valores de SB calculados a partir dos cátions troçáveis (K, Na, Ca e Mg) tiveram variação de médio a muito bom nos fragmentos cerâmicos do sítio Raimundo, de baixo a bom nos fragmentos de Quebrada Tacana e Juruti, e variaram de baixo a médio nos fragmentos de Barcarena 8 (Tabelas 21 e 22).

Os teores de $\text{Zn}_{\text{troçável}}$ foram classificados como muito bons nos fragmentos cerâmicos dos quatro sítios, exceto para três amostras do sítio Raimundo (T1-37, T1-13 e T1-41/2) (Tabela 22). Em comparação aos solos tipo TPA (Caxiuanã), os fragmentos cerâmicos do sítio Raimundo superaram apenas os teores existentes no sítio Raimundo com roçado, enquanto que os fragmentos cerâmicos dos sítios Quebrada Tacana, Juruti e Barcarena tiveram seus teores de Zn superados apenas pelo sítio Ilha de Terra ($41 \text{ cmol}_c/\text{dm}^3$) (Figura 22).

Os teores de $Mn_{\text{trocável}}$ foram bastante variáveis entre os fragmentos cerâmicos dos quatro sítios estudados, classificando-se de médio a muito bom (Raimundo e Juruti) e baixo a muito bom (Quebrada Tacana) (Tabela 22). Os teores médios de $Mn_{\text{trocável}}$ nos fragmentos cerâmicos foram inferiores aos detectados nos solos dos sítios Raimundo, Ilha de Terra, Manduquinha Norte, Manduquinha Sul, Mina II e Ponta Alegre (Figura 22).

Tabela 21 – Teores de nutrientes e micronutrientes nos fragmentos cerâmicos.

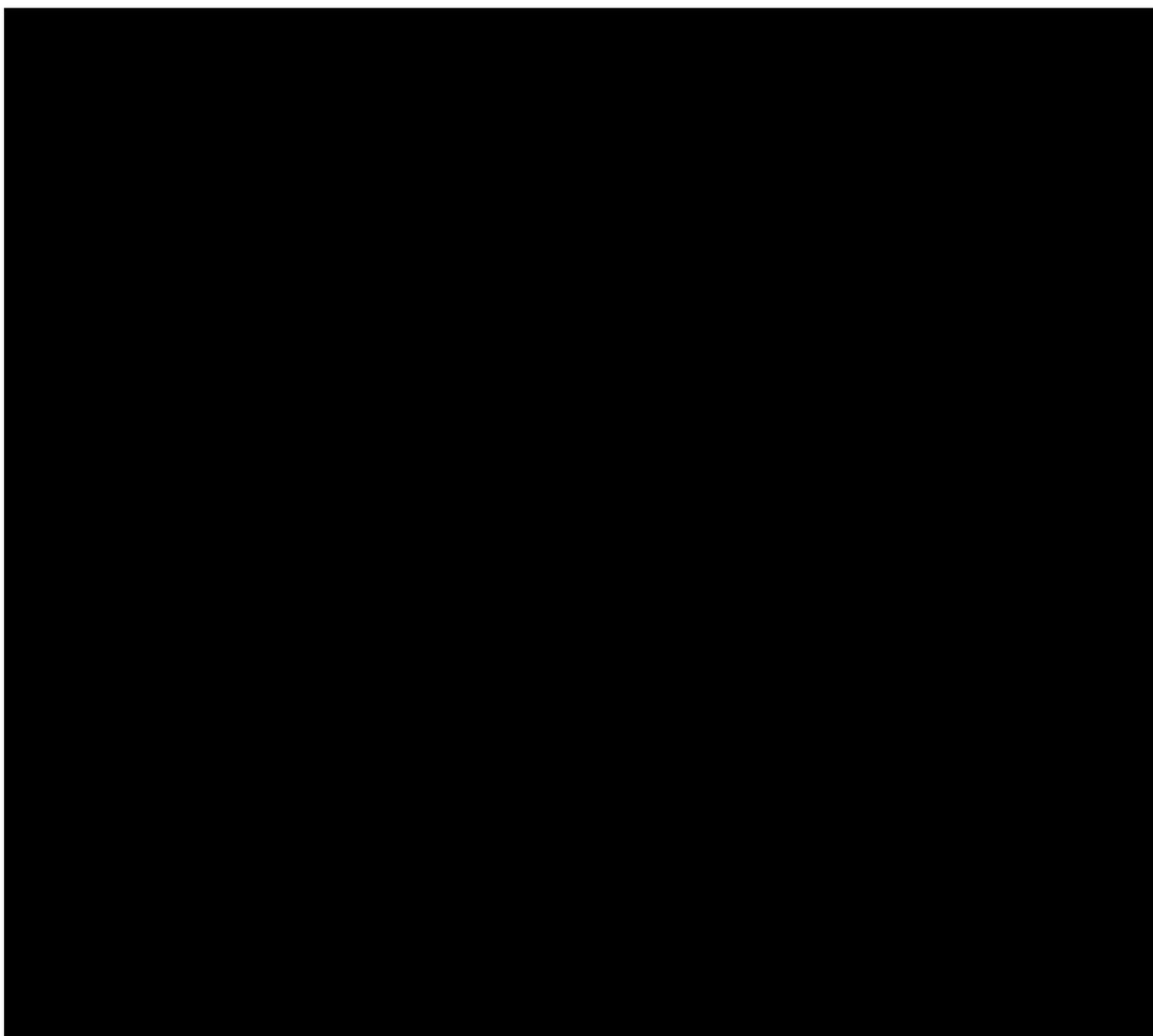


Tabela 22 – Classes de interpretação de fertilidade do solo para K, Ca, Mg, SB, Zn, Mn Cu e P comparados aos teores médios dos fragmentos cerâmicos dos sítios Raimundo, Quebrada Tacana, Juruti e Barcarena 8.

Classificação	(cmolc/dm ³)				(mg/dm ³)			
	Potássio ¹	Cálcio ²	Magnésio ²	Soma de Bases (SB) ²	Zinco ²	Manganês ²	Cobre ²	Fóforo (35 - 60% argila) ²
Muito Baixo	-	≤0,4	≤0,15	<0,60	≤0,4	≤2	≤0,3	≤4
Baixo	<0,1	0,4 - 1,2	0,16 - 0,45	0,61 - 1,80	0,5 - 0,9	3,0 - 5,0	0,4 - 0,7	4,1 - 8
Médio	0,1 - 0,2	1,21 - 2,40	0,46 - 0,90	1,81 - 3,60	1 - 1,5	6,0 - 8,0	0,8 - 1,2	8,1 - 12
Bom	-	2,41 - 4,0	0,91 - 1,50	3,61 - 6,0	1,6 - 2,2	9,0 - 12,0	1,3 - 1,8	12,1 - 18
Muito Bom	>0,2	>4,0	>1,50	>6,0	>2,2	>12	>1,8	>18
Cerâmicas*								
Raimundo (7)	1	7	0,6	9	2,1	25	<0,2	9
Quebrada Tacana (11)	0,7	1	0,4	2,4	7,4	9	1	149
Juruti (4)	1,1	2	0,5	4	13	22	na	1364
Barcarena 8 (5)	0,5	0,5	0,3	1,6	5,3	5	<0,2	3

¹Brasil apud Kern (1996)

²Alvarez apud Freire (2003)

* teores médios de nutrientes

(7): quantidade de amostras

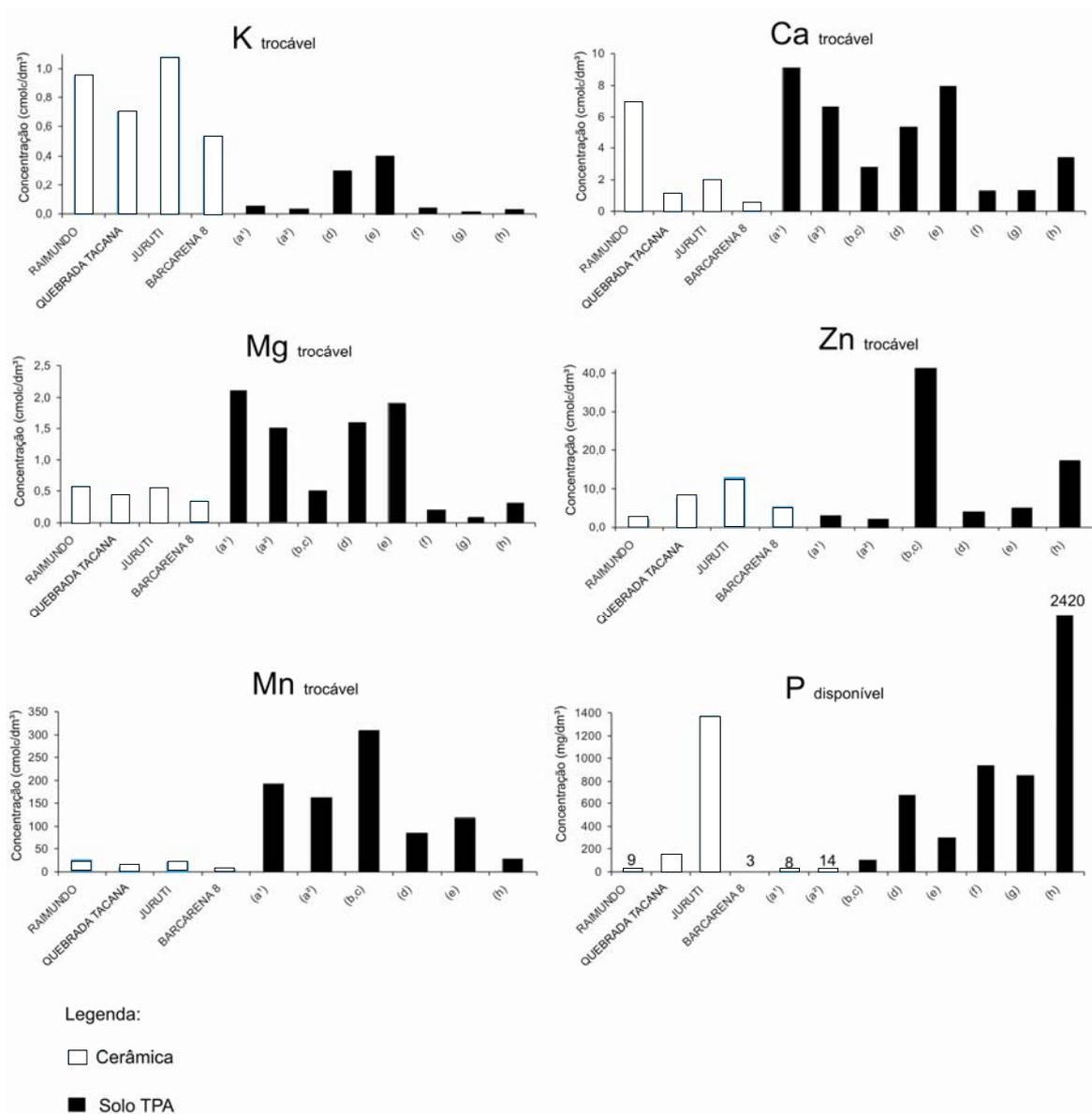


Figura 22 – Comparação entre os teores de nutrientes e micronutrientes nos fragmentos cerâmicos pertencentes a este estudo com solos tipo TPA da região de Caxiuanã e Juruti.

(a¹) Carmo *et al.*(2007) – Caxiuanã/Raimundo (sem roçado); (a²) Carmo *et al.*(2007) – Caxiuanã/Raimundo (com roçado); (b) Gurjão (2003) – Caxiuanã/Ilha de Terra; (c) Meireles (2004) – Caxiuanã/Ilha de Terra; (d) Kern (1996) – Caxiuanã/Manduquinha Norte; (e) Kern (1996) – Caxiuanã/Manduquinha Sul; (f) Kern (1996) – Caxiuanã/Mina II; (g) Kern (1996) – Caxiuanã/Ponta Alegre; (h) Costa (2009) – Juruti/ TP1.

De um modo geral, os teores de $P_{\text{disponível}}$ nos fragmentos cerâmicos são mais elevados do que os demais nutrientes. Os fragmentos cerâmicos do sítio Raimundo apresentaram maior variação, com amostras com teores muito baixo, baixo, médio e alto de $P_{\text{disponível}}$ (Tabela 22), para solos com textura média (35 – 60% de teor de argila). Os fragmentos cerâmicos de Barcarena 8 classificam-se com teores muito baixo, diferentemente dos pertencentes aos sítios Quebrada Tacana e Juruti com teores elevados (Tabela 23). Os fragmentos do sítio Barcarena 8 mostraram teores de $P_{\text{disponível}}$ inferiores aos solos tipo TPA da região de Caxiuanã, comportamento semelhante foi constatado para os fragmentos do sítio Raimundo que superaram apenas os valores do solo do mesmo sítio sem roçado (8,3 mg/dm³) (Figura 22). Quebrada Tacana apresentou teor médio de $P_{\text{disponível}}$ de 149 mg/dm³, superior aos existentes nos solos dos sítios Raimundo com e sem roçado (14,2 e 8,3 mg/dm³; respectivamente) (Carmo *et al.* 2007), e Ilha de Terra (104 mg/dm³) (Gurjão 2003; Meireles 2004), porém, inferior aos determinados nos solos dos sítios Manduquinha Norte (672 mg/dm³), Manduquinha Sul (301 mg/dm³), Mina II (937 mg/dm³) e Ponta Alegre (848 mg/dm³) (Kern 1996) (Figura 22). Foram detectados nos fragmentos de Juruti os maiores teores de $P_{\text{disponível}}$ com média de 1364 mg/dm³, esse valor é mais elevado que os teores médios dos solos dos sítios de Caxiuanã (Figura 22).

Quando se compara os teores médios de $P_{\text{disponível}}$ dos fragmentos cerâmicos com outros solos como Latossolo Vermelho Escuro (Cerrado – Minas Gerais), Cambissolo (Cerrado – Minas Gerais) (Carvalho *et al.* 2000) e Latossolo Vermelho Amarelo Distrófico (Areia – Paraíba) (Silva 2007), observa-se que os fragmentos de Juruti e Quebrada Tacana apresentam teores bem mais elevados que estes solos, enquanto que Raimundo mesmo com baixos teores de $P_{\text{disponível}}$ (média de 9 mg/dm³) supera o teor médio do solo tipo Latossolo Vermelho Escuro (média 6 mg/dm³) e Barcarena 8 é bem inferior a todos eles (com média de 3 mg/dm³) (Figura 23).

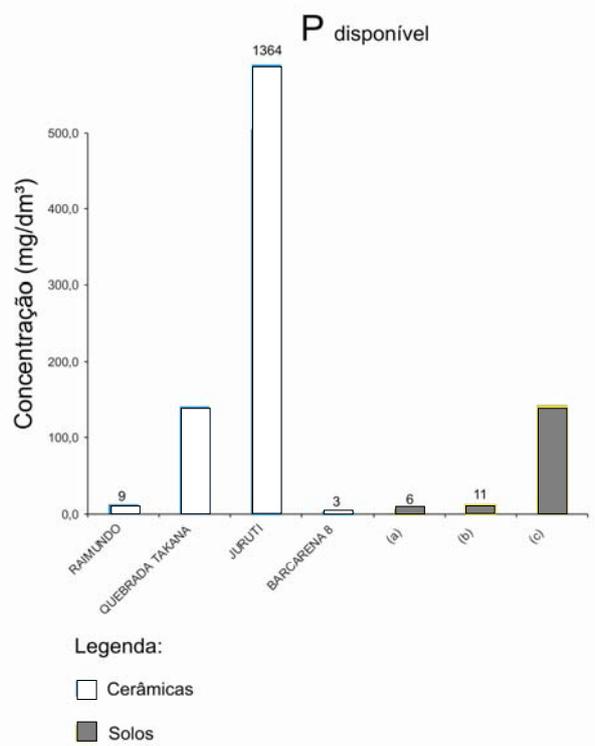


Figura 23 – Valores médios de P disponível nos fragmentos cerâmicos pertencentes a este estudo comparados a valores de solos Latossolo Vermelho Escuro, Cambissolo e Latossolo Vermelho Amarelo Distrófico.

- (a) Carvalho *et al.* (2000) – Cerrado/ Minas Gerais (Latossolo Vermelho Escuro); (b) Carvalho *et al.* (2000) – Cerrado/ Minas Gerais (Cambissolo); (c) Silva (2007) – Areia/Paraíba (Latossolo Vermelho Amarelo Distrófico).

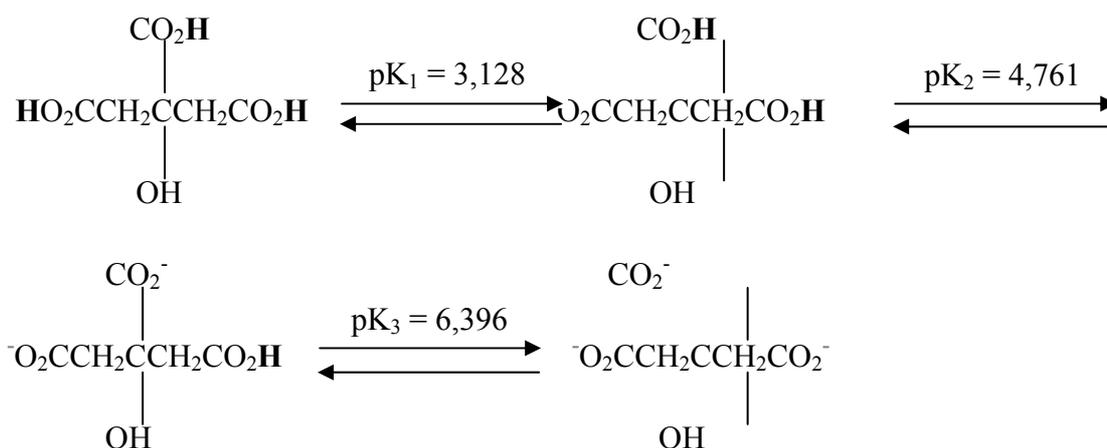
Os fragmentos de Quebrada Tacana e Juruti apresentaram os teores mais representativos de nutrientes, especialmente o fósforo disponível, enquanto que os fragmentos do sítio Raimundo destacaram-se para K, Ca e Mn. Os fragmentos do sítio Barcarena 8 caracterizaram-se como os menos férteis com baixos teores de Ca, Mg e P.

3.2.5 – Experimento

3.2.5.1 Dessorção de fósforo

Os ensaios para dessorção de nutrientes mostram que ocorre uma liberação lenta de nutrientes, em especial, do fósforo pelos fragmentos cerâmicos. Os maiores teores de fósforo obtidos tanto por Mehlich1 quanto por extração e/ou solubilização por ácido orgânico ocorreu para os fragmentos de Juruti e Quebrada Tacana, os fragmentos mais ricos em fósforo total. A partir da variação do pH das experiências realizadas foi possível

prever as frações das espécies de ácido cítrico (ácido 2-hidroxiopropano-1,2,3-tricarboxílico) que predominaram e conseqüentemente quais as espécies de fosfatos, se variscita ou estregita, foi solubilizada. Como o ácido cítrico é um ácido fraco triprótico, ou seja, é um ácido que pode doar três prótons devemos considerar as seguintes etapas de ionização:



Nas reações de equilíbrio do ácido cítrico, estão especificados os valores das constantes de dissociação para cada etapa de dissociação do ácido cítrico, pK_1 , pK_2 e pK_3 . Dadas essas constantes e utilizando a equação de Henderson-Hasselbalch (equação 4), que permite a determinação do pH da solução a partir da razão entre as concentrações do ácido.

$$\text{pH} = \text{pKa} + \log \frac{[\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_7^-]}{[\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7]} \text{ (equação 4), em } \text{pKa} = 3,128, \text{ a reação está em}$$

equilíbrio, logo, $[\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_7^-] = [\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7]$, portanto, a equação reduz-se a $\text{pH} = \text{pKa} + \log 1$, como \log de 1 é igual a 1, $\text{pH} = \text{pKa}$. Com isso conclui-se que a $\text{pH} = \text{pKa} = 3,128$, as frações ionizáveis citadas encontram-se igualmente dissociadas, enquanto em pH menor 3,128 a forma predominante do ácido cítrico é $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ e acima de 3,128 a forma predominante é $\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_7^-$. Em $\text{pH} = \text{pKa} + 1$ (4,128), a razão $[\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_7^-] : [\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7]$ é de 10:1, portanto com o aumento do pH a razão $[\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_7^-] : [\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7]$ aumenta, este é um outro aspecto da equação de Henderson-Hasselbalch, pois, para qualquer mudança de potência de 10 na razão $[\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_7^-] : [\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7]$, o pH muda em uma unidade (Tabela 23). A seguir são dadas as equações referentes às demais formas ionizáveis do ácido cítrico, seguindo-se o mesmo preceito descrito anteriormente.

$$\text{pH} = \text{pKa} + \log \frac{[\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7^{2-}]}{[\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_7^-]} \text{ (equação 4)}$$

$$\text{pH} = \text{pKa} + \log \frac{[\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7^{3-}]}{[\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7^{2-}]} \quad (\text{equação 4})$$

Tabela 23 - Efeito de $[\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_7^-] / \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ no pH.

$[\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_7^-] / [\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7]$	pH
100:1	pKa + 2
10:1	pKa + 1
1:1	pKa
1:10	pKa - 1
1:100	pKa - 2

A figura 24 resume como interpretar o sistema triprótico correspondente ao ácido cítrico. Através deste é possível perceber que a fração predominante do ácido cítrico na faixa de pH dos experimentos é $\alpha\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7^{2-}$, o que acarretou maior solubilização de estrengita que variscita, entretanto, como os valores de pK_2 e pK_3 estão afastados por apenas 1,64 unidade, existe uma quantidade significativa de $\alpha\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7^{3-}$ na região $\text{pK}_2 < \text{pH} < \text{pK}_3$, ou seja, $4,761 < \text{pH} < 6,396$ o que garantiu solubilização de parte da variscita.

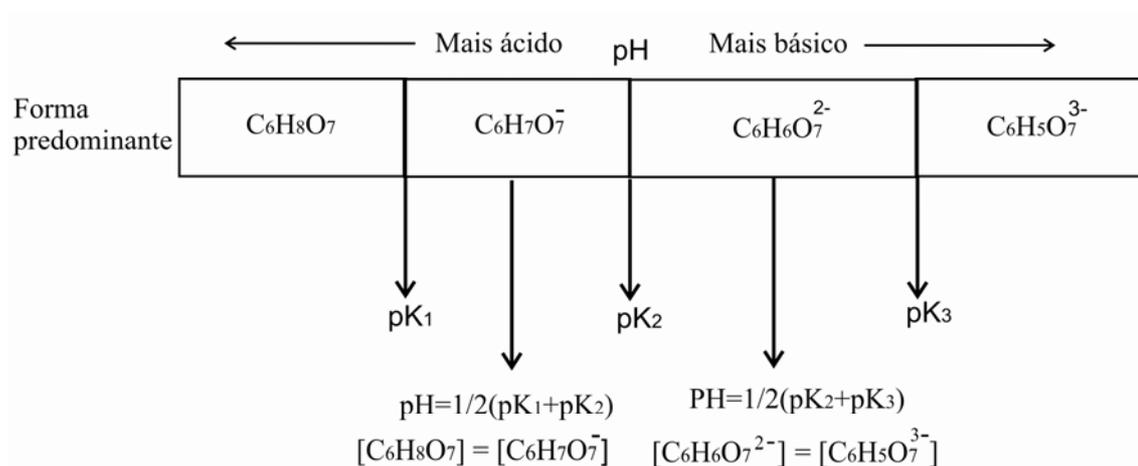
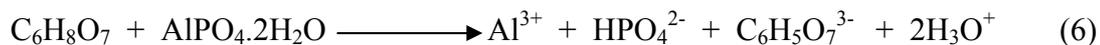
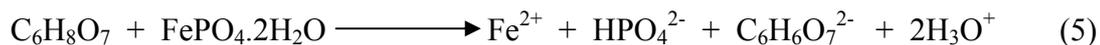


Figura 24 – Forma molecular predominante do ácido cítrico em função do pH.

A solubilização dos fosfatos de ferro (equação 5) e de alumínio (equação 6) pelo ácido cítrico deve ocorrer de acordo com as equações gerais a seguir:



Na figura 25 e tabela 26 estão apresentados os resultados da dessorção de fósforo por meio de solução de ácido cítrico 0,004M e os parâmetros estimados pelos ajustes matemáticos das equações de Langmuir e Freundlich. Os valores do coeficiente de correlação foram bons, especialmente para Freundlich, com exceção do fragmento QT-18 (sítio Quebrada Tacana) que apresentou maior valor do coeficiente para Langmuir. Estes resultados indicam que o modelo de Freundlich foi suficientemente capaz em detectar a dessorção de fósforo nos fragmentos cerâmicos por solução de ácido cítrico (Tabela 26). A figura 25 demonstra que os fragmentos de Quebrada Tacana e Juruti apresentam caráter dessoritivo e semelhante.

O modelo de Langmuir é bastante utilizado para estimar a capacidade de dessorção de várias espécies químicas, além disso, permite quantificar a capacidade dessoritiva das espécies e avaliar a constante relacionada à energia de ligação. O parâmetro b da equação de Langmuir está relacionado à energia de ligação (Rodrigues e Silva 2009).

O parâmetro 1/n de Freundlich pode indicar se a dessorção é favorável e classificar a isoterma obtida. As isotermas classificam-se como do tipo S (1/n > 1) para os fragmentos. A isoterma do tipo S indica que a adsorção aumenta na mesma proporção que o número de íons.

Considerando os teores de fósforo disponível (Mehlich 1) como a quantidade de fósforo potencialmente dessorvível nota-se que os percentuais de fósforo obtidos até a última extração para os fragmentos QT-22 e T1-15 foram de 96 e 71% , enquanto que os fragmentos JU2-TP1 e QT-18 aproximadamente 50%; já o fragmento BA08-02B igualou-se ao resultado obtido por Mehlich e os fragmentos BA08-03A e JU1-TP1 ultrapassaram (Tabela 24). Esse comportamento diversificado demonstrado pelos fragmentos pode ser explicado a partir de algumas observações: os fragmentos que apresentaram resultados próximos ou superaram os obtidos por Mehlich podem indicar que o ácido cítrico não só retirou o fósforo disponível do fragmento como também solubilizou o fósforo não-lábil. O fósforo não-lábil não é determinado pelo extrator Mehlich1, mas sofre lenta solubilização na presença de ácidos orgânicos.

Por outro lado observa-se que os fragmentos que possuem os maiores valores de fósforo disponível para seus respectivos sítios (QT-18 e JU2-TP1) apresentaram em solução de

ácido cítrico menos de 50% de seu potencial (Tabela 24). Para estes casos, como as concentrações de fósforo disponível eram muito elevadas, talvez a quantidade de íon fosfato na solução tenha sido readsorvido pelo fragmento, pois as baixas concentrações de ácido cítrico podem não ter sido suficientes para que o fósforo permanecesse na solução. Além disso, os fragmentos devem apresentar fosfatos com diferentes graus de cristalinidade o que afeta a solubilização dos mesmos.

Tabela 24 – Concentrações de P (mg/dm³) presentes nos extratos Mehlich 1 e de ácido cítrico (0,004M) determinados por espectrofotometria.

Sitio	Amostra	Mehlich 1	Ác.Cítrico 0,004M				
		P (mg/dm ³)	P (mg/dm ³)/3dias	P (mg/dm ³)/7 dias	P (mg/dm ³)/90 dias	P (mg/dm ³)/180 dias	P (mg/dm ³)/365 dias
Raimundo	T1-15	7	2	<0,5	<0,5	<0,5	3
	T1-40/2	35	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	20
Quebrada Tacana	QT-18	156	28	27	7	11	8
	QT-22	56	25	23	2	4	4
Juruti	JU1-TP1	1293	202	444	51	245	789
	JU2-TP1	2550	203	374	116	109	442
Barcarena	BA08-02B	2	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	2
	BA08-03A	3	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	12

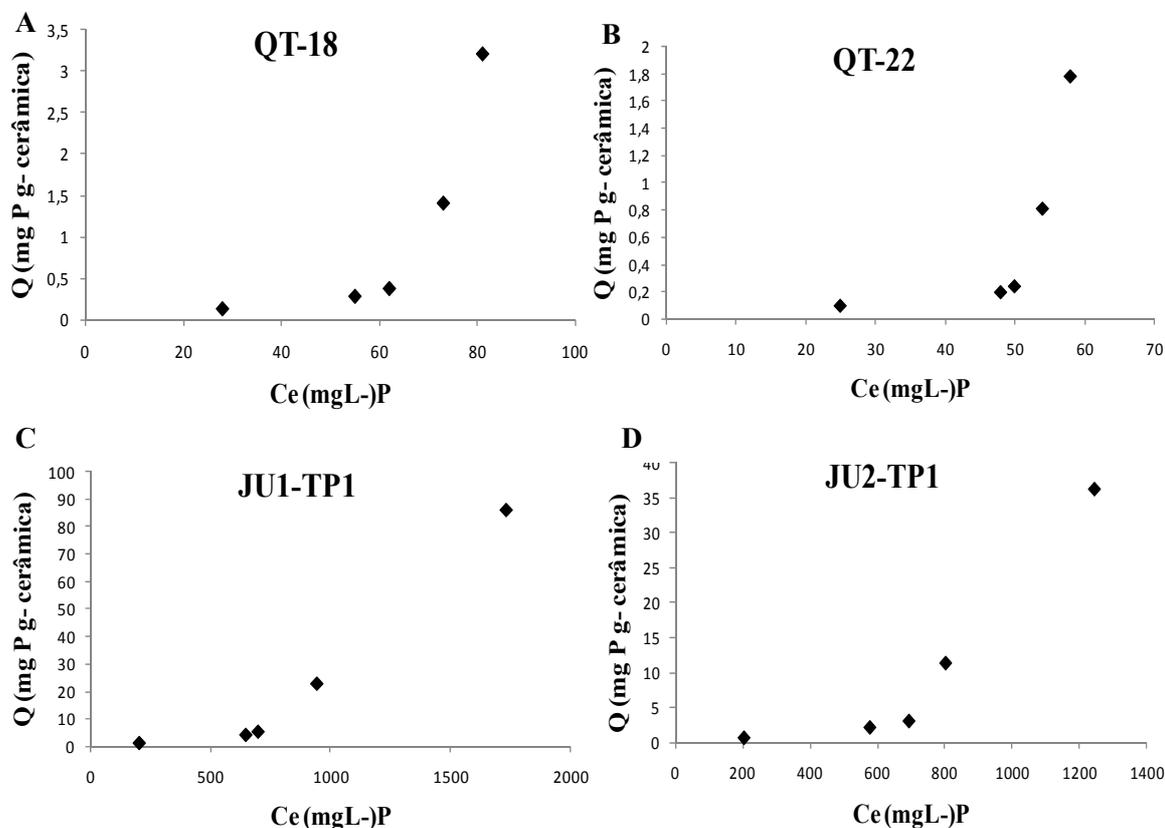


Figura 25 – Isotermas de dessorção do fósforo em fragmentos cerâmicos. A e B) Quebrada Tacana; C e D) Juruti.

Tabela 25 – Equações aplicadas aos modelos Langmuir e Freundlich para os respectivos fragmentos.

Sítio			Equações		Modelos
Quebrada Tacana	QT-18	$Ce \times Ce/q$	$y = -3,677x + 349,9$	Langmuir	
		$\log Ce \times \log q$	$y = 0,282x + 1,818$	Freundlich	
	QT-22	$Ce \times Ce/q$	$y = -6,483x + 472,0$	Langmuir	
		$\log q \times \log Ce$	$y = 0,227x + 1,751$	Freundlich	
Juruti	JU1-TP1	$Ce \times Ce/q$	$y = -0,107x + 194,1$	Langmuir	
		$\log q \times \log Ce$	$y = 0,451x + 2,406$	Freundlich	
	JU2-TP1	$Ce \times Ce/q$	$y = -0,273x + 369,0$	Langmuir	
		$\log q \times \log Ce$	$y = 0,401x + 2,515$	Freundlich	

Tabela 26 – Parâmetros de ajustes obtidos aos modelos Langmuir e Freundlich.

Sítio	Amostra	Modelo Langmuir			Modelo Freundlich		
		K_L	b	r^2	K_F	n	r^2
Quebrada Tacana	QT-18	-90,65	0,003	0,8	0,26	3,55	0,7
	QT-22	-73	0,002	0,6	1,33	4,4	0,6
Juruti	JU1-TP1	-1814	0,005	0,8	0,38	2,22	0,9
	JU2-TP1	-1352	0,003	0,8	0,4	2,49	0,8

3.2.5.2 Dessorção de Ca e Mg

Quando se compara os valores da tabela 27 com os da tabela 28 referentes à coluna Mehlich1 percebe-se que os valores de $Ca_{\text{disponível}}$ são baixos para os fragmentos, exceto para as amostras T1-15 e JU2-TP2 que são classificados como bons, estes valores são reflexos dos teores totais de CaO que para os fragmentos do sítio Raimundo estiveram abaixo de 1% e apresentaram média de 0,04; 0,3 e 0,07% para os fragmentos de Quebrada Tacana, Juruti e Barcarena 8, respectivamente. Resultados diferentes não poderiam ter sido alcançados pelo experimento que apresentou valores bem abaixo dos obtidos por Mehlich 1, com exceção dos fragmentos de Barcarena e da amostra QT-22.

Devido às baixas concentrações do íon Ca na solução em equilíbrio e à baixa frequência com que foi determinado não foi possível efetuar nenhum ajuste matemático para esses dados, porém pôde-se constatar a liberação deste nutriente na presença de ácido cítrico em função do tempo.

O magnésio apresenta comportamento semelhante ao Ca. Apresenta-se em concentrações em torno de 0,5% nos fragmentos como MgO e os valores obtidos pelo extrator Mehlich classificam-se de baixo a médio (Tabelas 27 e 29). Entretanto percebe-se que o fragmento libera este nutriente mesmo em pequenas quantidades ao longo do tempo o que também pode ocorrer com o fragmento no solo.

Tabela 27 – Classes de interpretação de fertilidade do solo para Ca e Mg.

Classificação	cmol/dm ³)	
	Cálcio	Magnésio
Muito Baixo	≤0,4	≤0,15
Baixo	0,4 - 1,2	0,16 - 0,45
Médio	1,21 - 2,40	0,46 - 0,90
Bom	2,41 - 4,0	0,91 - 1,50
Muito Bom	>4,0	>1,50

Fonte: Alvarez apud Freire (2003)

Tabela 28 – Concentrações de Ca (cmol_c/dm³) presentes nos extratos Mehlich1 e de ácido cítrico (0,004M) determinados por absorção atômica.

Sítio	AMOSTRA	Mehlich 1	Ác.Cítrico 0,004M		
		Ca (cmol _c /dm ³)	Ca (cmol _c /dm ³)/90 dias	Ca (cmol _c /dm ³)/180 dias	Ca (cmol _c /dm ³)/365 dias
Raimundo	TI-15	2,54	0,08	0,15	0,12
Quebrada Tacana	QT-18	0,81	0,11	0,05	0,09
	QT-22	0,30	0,17	0,04	0,13
Juruti	JU1-TP1	0,99	<0,3	0,10	0,11
	JU2-TP1	2,25	0,34	0,09	0,19
	JU2-TP2	2,57	0,39	0,33	0,42
Barcarena 8	BA08-02B	0,27	0,07	0,06	0,08
	BA08-03B	0,24	0,15	0,11	0,13

Tabela 29 – Concentrações de Mg (cmol_c/dm³) presentes nos extratos Mehlich1 e de ácido cítrico (0,004M) determinados por absorção atômica.

Sítio	AMOSTRA	Mehlich 1	Ác.Cítrico 0,004M		
		Mg (cmol _c /dm ³)	Mg (cmol _c /dm ³)/90 dias	Mg (cmol _c /dm ³)/180 dias	Mg (cmol _c /dm ³)/365 dias
Quebrada Tacana	QT-18	0,21	0,03	<0,02	0,01
	QT-22	0,12	0,04	<0,02	0,03
Juruti	JU1-TP1	0,60	<0,02	0,01	0,05
	JU2-TP1	0,61	0,05	0,01	0,04
	JU2-TP2	0,40	0,07	0,04	0,07
Barcarena 8	BA08-02B	0,44	0,03	0,02	0,03
	BA08-03B	0,36	0,07	<0,02	0,04

4 CONCLUSÕES

Os fragmentos estudados apresentaram mineralogia comum e composta por quartzo e caulinita (modificada termicamente, amorfizada). As variações mineralógicas foram representadas por talco, calcita, clorita e cristobalita de acordo com a procedência do fragmento ou do antiplástico utilizado. A metacaulinita (material com alta desordem estrutural e/ou amorfa) que é produto da calcinação da caulinita (principal matéria-prima cerâmica) foi evidenciada por DRX pelo elevado background demonstrado pela grande maioria dos fragmentos e também pela composição química. O cariapé é o antiplástico mais freqüente nos fragmentos, entretanto, observou-se também de forma mais restrita a presença de cauxi e conchas. Os fragmentos dos sítios Quebrada Tacana e Juruti apresentaram a microporosidade característica das argilas calcinadas, enquanto os fragmentos pertencentes aos sítios Raimundo e Barcarena 8 apresentaram macroporosidade elevada e heterogênea. Não se identificou minerais de fósforo pela técnica de DRX, entretanto a presença de fosfatos, provavelmente amorfos, foi constatada por análises químicas totais e pontuais, demonstrado pelos elevados teores de fósforo nos fragmentos, exceto em Barcarena, tanto na matriz argilosa quanto no antiplástico cariapé.

Os principais componentes químicos presentes nos fragmentos são SiO_2 e Al_2O_3 , seguidos por Fe_2O_3 . Estes componentes representam as fases minerais quartzo, metacaulinita e hematita/goethita. Dentre os álcalis o componente com maior destaque é K_2O alcançando 2% nos fragmentos de Juruti, e CaO em alguns fragmentos do sítio Raimundo em virtude da presença de conchas. As menores concentrações de TiO_2 estão em fragmentos de Juruti e nos demais se encontra em torno de 1%, em geral representando o anatásio. Os conteúdos de P_2O_5 variaram de baixo (em Barcarena) a alto (em Juruti). Quando comparados às médias dos folhelhos ou crustal as concentrações dos elementos-traço estão abaixo ou equivalentes a estes materiais. Entretanto ao se comparar as concentrações de Ba, Sr, Rb e ETRs entre os quatro sítios, estes são mais elevados nos fragmentos de Juruti. As não significantes correlações entre P_2O_5 e CaO indicam a ausência de fosfatos de cálcio, por outro lado, são altamente significativas as correlações entre P_2O_5 e Ba-Sr, o que sugere que estejam associados a estrutura do grupo da crandallita, especialmente em Juruti.

Em termos do caráter fértil dos nutrientes destacaram-se os fragmentos dos sítios Raimundo (Ca, Mg e Mn) e Juruti (K, Na, Zn e P) com os maiores valores, enquanto

Quebrada Tacana e Barcarena 8 apresentaram valores muito bom para K, Zn e P (exceto em Barcarena que se classifica como muito baixo). Os ensaios para dessorção dos nutrientes mostraram que os fragmentos são capazes em liberá-los, não somente o fósforo (com teores de P lábil muito bom) quanto o Ca e Mg, cujas formas trocáveis classificaram-se com teor médio na maioria dos fragmentos.

Pelo exposto conclui-se que os vasos cerâmicos foram confeccionados a partir de matéria-prima de natureza argilosa rica em quartzo e minerais de argilas não expansivas (caulinita) que ao serem calcinadas deram origem à metacaulinita, confirmada pelos altos teores de SiO_2 e Al_2O_3 . A mineralogia incomum identificada nos fragmentos é reflexo da geologia pertinente à cada região, bem como dos diferentes antiplásticos adicionados, essa variedade mineralógica e de antiplásticos influencia na composição química de fragmentos dentro do sítio e entre sítios. Os povos que habitaram os sítios Quebrada Tacana e Juruti pareciam ter maior domínio sobre a técnica de manufatura cerâmica, pois seus fragmentos exibiram matriz argilosa com grau de coesão superior àqueles dos sítios Barcarena 8 e Raimundo, que depende do tipo de antiplástico e da temperatura alcançada durante a cozedura da peça cerâmica. A faixa de pH utilizada nos experimentos de dessorção com ácido cítrico afetou a solubilização dos fosfatos favorecendo estrengita, conforme exposto no texto a formação de estrengita na presença de abundante alumínio reativo é pouco provável, portanto é possível que ocorresse maior liberação do íon fosfato em pH mais elevado, devido a predominância da fração $\alpha\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_3^-$.

REFERÊNCIAS

- Adan-Bayewitz, D.; Karasik, A.; Smilansky, U.; Asaro, F.; Giauque, R.D.; Lavidor, R. 2009. Differentiation of ceramic chemical element composition and vessel morphology at pottery production center in Roman Galilee. *Journal of Archaeological Science*, **36**: 2517-2530.
- Almeida, J. A, Ernani, P.R. & Maçaneiro, K. C. 1999. Recomendação alternativa de calcário para solos altamente tamponados do extremo sul do Brasil. *Ciência Rural*, Santa Maria, **29**: 651-656.
- Alves, M.A. 2002. Teorias, métodos, técnicas e avanços na arqueologia brasileira. Museu de Arqueologia e Etnologia da Universidade de São Paulo.
- Balliet, A. 2007. Terra Preta Magic Soil of the Lost Amazon. *Acrees U.S.A.*, **37**.
- Barreto, C.N.G.B. 2008. Meios místicos de reprodução social: arte e estilo na cerâmica funerária da Amazônia antiga. Tese de Doutorado. Programa de Pós-Graduação em Arqueologia. Universidade de São Paulo, 317p.
- Barrow, N.J. 1985. Reaction of anions and cations with variable-charge soil. *Advances in Agronomy*, **183**:183-230.
- Basso, L.F.C. & Kimura, H. 2008. Ecosistema terra preta – recriar o que já foi criado A terra preta dos índios da Amazônia. *Rev. Cienc. Admin.* **14**: 230-250.
- Bauluz, B.; Mayayo, M.J.; Fernández-Nieto, C.; Cultrone, G.; López, J.M.G. 2003. Assessment of technological properties of calcareous and non-calcareous clays used for the brick-making industry of Zaragoza (Spain). *Applied Clay Science*, **24**: 121-126.
- Beck, M.A.; Sanchez, P.A. 1994. Soil phosphorus fraction dynamics during 18 years of cultivation on a typic paleudult. *Soil Sci Soc Am J*, Madison, **58**: 1424-1431.
- Bhatti, J.S.; Comeford, N.E.; Johnston, C.T. 1998. Influence of oxalata and soil organic mater on sorption and desorption of phosphate onto a spondaic horizon. *Soil Science Society of America Journal*, **62**:1089-1095.
- Bollong, C.A.; Vogel, J.C.; Jacobson, L.; van der Westhuizen, W.A.; Sampson, C.G. 1993. Direct Dating and Identity of Fibre Temper in Pre-Contact Bushman (Basarwa) Pottery. *Journal of Archaeological Science*, **20**: 41-55.
- Broekmans, T.; Adriaens, A.; Pantos, E. 2004. Analytical investigations of cooking pottery from Tell Beydar (NE – Syria). *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B.*, **226**: 92-97.

Bugoi, R.; Constantinescu, B.; Pantos, E.; Popovici, D. 2008. Investigation of Neolithic ceramic pigments using synchrotron radiation X-ray diffraction.

Burtolino, S.R.; Josa, V.G.; Carreras, A.C.; Laguens, A.; de La Fuente, G.; Riveros, J.A. 2009. X-Ray techniques applied to surface paintings of ceramic pottery pieces from Aguada Culture (Catamarca, Argentina). *X-Ray Spectrom*, **38**: 95-102.

Buxeda i Garrigós, J., 1999, Alteration and contamination of archaeological ceramics. The perturbation problem, *Journal of Archaeological Sciences*, **26**: 295-313.

Buxeda i Garrigós, J.; Mommsen, H.; Tsolakidou, A. 2002. Alteration of Na, K and Rb concentrations in Mycenaean pottery and a proposed explanation using X-ray diffraction, *Archaeometry* **44**: 187e198.

Buxeda I Garrigós, J. & Ontiveros, M.A.C. 2006. Caracterització Arqueomètrica de les ceràmiques espatulades de la plaça del rei de Barcelona. *Quarhis, Època II (2)*: 140-151.

Campello, M.R. et al. 1994. Avaliação da reversibilidade de fósforo não lábil para lábil em solos com diferentes características. *R Bras Ci Solo*, **18**: 157-165

Cardoso, G.O.; Prudêncio, M.I.; Zink, A.; Dias, M.I.; Waerenborgh, J.C. 2005. Determinação da Temperatura de Cozedura de Cerâmicas Arqueológicas: Luminescência – Potencialidade e Limitações. *In: VI Congresso Ibérico de Arqueometria*.

Carmo, M.S.; Costa, M.L.; Kern, D.C. 2007. Alteração química dos solos com Terra Preta Arqueológica cultivados com mandioca (*Manihot esculenta Crantz*) em Caxiuanã, estado do Pará, Amazônia Oriental. *Contribuições à Geologia da Amazônia*, **5**: 143-153.

Carvalho, A. M.; N. K. Fageria, I. P. de Oliveira & T. Kinjo. 1995. Resposta do feijoeiro à aplicação de fósforo em solos dos cerrados. *Revista Brasileira de Ciência do Solo* **19**: 61-67.

Carvalho, R.; Neto, A.E.F.; Curi, N.; Fernandes, L.A.; Oliveira Jr., A.C. 2000. Dessorção de fósforo por silício em solos cultivados com eucalipto. *Rev. Bras. Ciência do Solo*, **24**: 69:74.

Cassedane, J.O. & Carvalho, H.F. Dosagem de silício em sílico-fosfatos naturais. *Anuário do Instituto de Geociências*, **13**: 39-42.

Coelho, F. S.; Verlengia, F. 1973. Fertilidade do solo. Campinas: Instituto Campineiro de Ensino Agrícola, 384 p.

Coelho, S.R.C.; Costa, M.L.; Kern, D.C. 1995. Aspectos texturais, mineralógicos e químicos de fragmentos de cerâmica arqueológica do sítio Manduquinha (Caxiuanã, Portel – PA). *In: V Congresso Brasileiro de Geoquímica e III Congresso de Geoquímica dos países de Língua Português, Niterói / RJ*.

Coelho, S.R.C.; Costa, M.L.; Kern, D.C. 1996. Mineralogia e composição química dos fragmentos cerâmicos arqueológicos do sítio Manduquinha em Caxiuanã (Portel-PA). *In: V Simpósio de Geologia da Amazônia, Belém, SBG/NO*, p.234-237.

Coelho, A.C.V.; Kozievitch, V.F.J.; Santos, H.S.; Kiyohara, P.K.; Santos, S. 2006. Área específica, morfologia e estrutura das fases cristalinas formadas no aquecimento de uma argila caulínica/gibbsítica. 17º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciências dos Materiais.

Corrêa, C.G. 1987. Horticultores pré-históricos do litoral de Pará, Brasil. *Revista de Arqueologia*, 4: 357-252.

Corrêa, K.C. 2007. Propriedades mecânicas e microestruturas de porcelanatos submetidos a diferentes tempos de sinterização. Dissertação (Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais). Universidade Estadual de Ponta Grossa, 76p.

Costa, J.A. 2009. Exame de Qualificação ao Doutorado. Programa de Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica. Universidade Federal do Pará.

Costa, J.A. 2008. Contribuições à arqueologia da Amazônia: Tecnologia cerâmica e pedogeoquímica no sítio arqueológico Terra Preta 2, município de Juruti, região do Baixo Amazonas. Especialização em Arqueologia. Universidade Federal do Pará. 55 p.

Costa, M.L. 1991. Aspectos geológicos dos lateritos da Amazônia. *Revista Brasileira de Geociências*, 2: 146-160.

Costa, M.L. & Kern, D.C. 1999. Geochemical signatures of tropical soils with archaeological black earth in the Amazon, Brazil. *Journal of Geochemical Exploration*, 66: 369-385.

Costa, M.L.; Kern, D.C.; Kampf, N. 2003. Pedogeochemical and Mineralogical Analysis of Amazonian Dark Earths. *In: Lehman et al. Amazonian Dark Earths: Origin, Properties, Management. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht*, Chapter 17, p.333-352.

Costa, M., Carmo, M., Oliveira, H., Lima, H., Kern, D., Goeske, J. 2009. A Mineralogia e Composição Química de Fragmentos de Cerâmicas Arqueológicas em Sítios de Terra Preta de Índio. *In: Teixeira, W. G.; Kern, D. C.; MadariI, B. E.; Lima, H.N.; Woods, W.. (Org.). As Terras Pretas de Índio da Amazônia: sua caracterização e uso deste conhecimento na criação de novas áreas. Manaus: EMBRAPA Amazônia Ocidental: 225-241.*

Costa, M.L.; Carmo, M.S.; Kern, D.C. 2004. Mineralogy and Chemistry of Ceramics from Anthropogenic Black Earth of Amazon Region. *In: Pecchio, M.; Andrade, F.R.D.; D'Agostino, L.Z.; Kahn, H.; Sant'Agostino, L.M.; Tassinari, M.M.M.L. (eds.), Applied Mineralogy, International Council for Applied Mineralogy do Brasil, ICAM-BR*, p.343-346.

Costa, M.L.; Kern, D.C.; Pinto, A.H.E.; Souza, J.R.T. 2004. The ceramic artifacts in archaeological black earth (terra preta) from lower Amazon region, Brazil: Mineralogy. *Acta Amazônica*, 34: 165-178.

Cultrone, G.; Rodriguez-Navarro, C.; Sebastian, E.; Cazzala, O.; De La Torre, M.J. 2001. Carbonate and silicate phases reactions during ceramic firing. *Eur.J.Mineral*, 13: 621-634.

Cruz, C.C.; Monteiro, J.D.A.; Santana, D.P.; Garcia, J.C.; Bahia, F.G.F.T.; Sans, L.M.A & Filho, I.A.P. 1996. Recomendações técnicas para o cultivo do milho. EMBRAPA – 2ª ed. Brasília. DF. 204p.

Cunha, T.J.F.; Madari, B.E.; Benites, V.M.; Cannelas, L.P.; Novotny, E.H.; Moutta, R.O.; Trompowsky, P.M.; Santos, G.A. 2007. Fracionamento químico da matéria orgânica e características de ácidos húmicos de solos com horizonte a antrópico da Amazônia (Terra Preta). *ActaAmazônica*, 37: 91-98.

Cunha, T.J.F.; Madari, B.E.; Cannelas, L.P.; Ribeiro, L.P.; Benites, V.M.; Santos, G.A. 2009. Soil organic matter and fertility of Anthropogenic Dark Earths (Terra Preta de Índio) in the Brazilian Amazon basin. *Rev. Bras. Cienc. Solo*, 33: 85-93.

Curi, N. & Franzmeier, D.P. 1984. Toposequence of Oxisols from the Central Plateau of Brazil. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 48:341-346.

Daroub, S.H.; Pierce, F.J.; Ellis, B.G. 2000. Phosphorus fractions and fate of Phosphorus-33 in soils under plowing and no-tillage. *Soil Sci Soc Am J*, 64: 170-176.

Donadel, K.; Gomes, J.M.; Rambo, C.R.; Hotza, D.; Oliveira, A.P.N. 2008. Processamento e caracterização de espumas cerâmicas de microfibras naturais de sílica amorfa obtidas pelo método de réplica. *Exacta*, 6: 41-47.

Duwe, S.; Neff, H. 2007. Glaze and slip pigment analysis of Pueblo IV period ceramics from east-central Arizona using time of flight-laser ablation inductively coupled plasma-mass spectrometry (TOF – LA – ICP – MS). *Journal of Archaeological Science*, 34: 403-414.

Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária – EMBRAPA, 1999. Manual de análises químicas de solos, plantas e fertilizantes. Embrapa Solos. Brasília: Embrapa Comunicação para Transferências de Tecnologia, 370p.

Erickson, C. 2003. Historical ecology and future explorations. In: Lehmann, J. et al. (eds.), Amazonian Dark Earths: Origin, Properties, Management. Kluwer Academic Publishers. 23: 455-500.

Fageria, N.K.; Stone, L.F.; Santos, A.B. 1990. Maximização da eficiência de produção das culturas. Brasília: Embrapa-SCT / Embrapa-CNPAF. 294p.

- Falcão, N.P.S. & Borges, L.F. 2006. Efeito da fertilidade de terra preta de índio da Amazônia Central no estado nutricional e na produtividade do mamão hawaí. (*Carica papaya* L.). *Acta Amazônica*, **36**: 401-406.
- Falone, S.Z.; Vieira, E.M. 2004. Adsorção/Dessorção do explosivo tetril em turfa e em Argissolo Vermelho Amarelo. *Quím. Nova*, **27**: 849-854.
- Fernández-Jiménez, A.; Monzó, M.; Vicent, M.; Barba, A.; Palomo, A. 2008. Alkaline activation of metakaolin-fly ash mixtures: Obtain of Zeoceramics and Zeocements. *Microporous and Mesoporous Materials*, **108**: 41-49.
- Filgueira, F.A.R. 2000. Novo Manual de Olericultura: Agrotecnologia moderna na produção e comercialização de hortaliças, Viçosa, 402 p.
- Finger, F.L.; Fontes, P.C.R. 1995. Efeito residual da adubação de P e K da batata sobre a produção e conservação pós-colheita de cebola. *Horticultura Brasileira*, Brasília, **13**: 82, (resumo 095).
- Fontes, P.C.R.; Rocha, F.A.T.; Martinez, H.E.P. 1997. Produção de máxima eficiência econômica da batata em função da adubação fosfatada. *Horticultura Brasileira*, **15**: 104-107.
- Fraser, J. & Clement, C.R. 2008. Dark Earths and manioc cultivation in Central Amazonia: a window on pre-Columbian agricultural systems? *Bol. Museu Para. Emilio Goeldi. Ciências Humanas*, **3**: 175: 194.
- Freire, F.M. 2003. Interpretação de Resultados de Análise de Solo. Embrapa Comunicado Técnico 82. Sete Lagoas, MG.
- Galdos, M.V. 2003. Perdas de fósforo e metais pesados por enxurrada em solo com aplicação de lodo de esgoto e cultivado com milho. Dissertação de Mestrado, Instituto Agrônomo, Universidade de São Paulo. 56p.
- Gatiboni, L.C. *et al.* 2002. Quantificação do fósforo disponível por extrações sucessivas com diferentes extratores em Latossolo Vermelho distroférico. *R Bras. Ci Solo*, (no prelo).
- Gilboa, A.; Karasik, A.; Sharon, I.; Smilansk, U. 2004. Towards computerized typology and classification of ceramics. *Journal of Archaeological Science*, **31**: 681-694.
- Goedert, W.J., Sousa, D.M.G. de, Lobato, E. 1986. Fósforo. *In*: Goedert, W.J.. Solos dos cerrados: tecnologias e estratégias de manejo. Brasília: EMBRAPA/CPAC, p.129-166.
- Gonçalves, C.; Melo, M.F. 1986. Estudos de caracterização mineralógica e microestrutural de cerâmicas pré-históricas de estações da área Telões – Chaves. *Revista Portvgalia*. Nova Série. Vol. VI – VII.
- Gorou, P. 1950. Observações geográficas na Amazônia. *Rev. Bras. de Geologia*. IBGE, **2**: 171-250.

Guerra, T.P. 2008. O sítio Moju 1: Aspectos da cerâmica neobrasileira no município de Moju, Pará. Especialização em Arqueologia. Universidade Federal do Pará.

Hardy, T. 2006. The Emergence of Ceramic Craft Specialization During the Maya Formative Period: A Petrographic Investigation in Northern Belize. Thesis, Yale University, 130p.

Havlin, L.L.; Beaton, J.D.; Tisdale, S.L & Nelson, W.L. 1999. Soil fertility and fertilizers: an introduction to nutrient management. Sydney: Prentice Hall, 498p.

Heckrath, G.; Brookes, P.C.; Poulton, P.R. & Golding, K.W.T. 1995. Phosphorus leaching from soils containing different phosphorus concentrations in the Broadbalk experiment. *Journal Environ. Qual.* **24**: 904-910.

Hieronymus, B.; Kotschoubey, B.; Boulègue, J. 2001. Gallium behaviour in some contrasting lateritic profiles from Cameroon and Brazil. *Journal of Geochemical Exploration*, **72**: 147-163.

Hilbert, P.P. 1955. A cerâmica arqueológica da região de Oriximiná. Belém, Instituto de Antropologia e Etnologia do Pará. 76p.

Hinsinger, P. 2001. Biology availability of soil inorganic P in the rhizosphere as affected by root-induced chemical changes: a review. *Plant and Soil*, **237**:173-195.

Hocking, P.J.; Keerthisinghe, G.; Smith, F.W.; Randall, P.J. 1997. Comparison of the ability of different crop species to access poorly available soil phosphorus. In: Ando, T.; Fugita, K.; Mae, T.; Matsumoto, H.; Mori, S.; Sekiya, J. Plant nutrition – for sustainable food production and environment. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers. p.305-308.

Holanda, F.S.R. 1996. Efeito de sistemas de preparo de solo e sucessão de culturas: 1. Estratificação de fósforo, potássio, pH e matéria orgânica. 2. Absorção de P e K pela cultura do milho (*Zea mays* L.). Tese de Doutorado, UFLA, 86p.

Homem, P.M. 2006. As Cerâmicas arqueológicas e os estudos de proveniências de matérias-primas e transformações tecnológicas: o contributo do estudo textural da fração não-plástica e respectiva distribuição nas pastas. In: Estudos em homenagem ao Prof.Dr. José Amadeu Coelho Dias / org. Departamento de Ciências e Técnicas de Patrimônio, Departamento de História, Faculdade de Letras da Universidade do Porto. 2 volumes.

Honborg, A. 2005. Ethnogenesis, Regional Integration, and Ecology in Prehistoric Amazonia. *Current Anthropology*, **46**: 4

Jácome, C.P. 2006. *Ayquatiá da Yapepó* Estudos dos Materiais Utilizados na Cerâmica Pintada Tupiguarani de Minas Gerais, Dissertação de Mestrado. UFMG, 151p.

Janotka, I.; Puertas, F.; Palacios, M.; Kullifayová, M.; Varga, C. 2010. Metakaolin sand-blended cement pastes: Rheology, hydration process and mechanical properties. *Construction and Building Materials*, **24**: 791-802.

Kämpf, N. & Kern, D.C. 2005. O solo como registro da ocupação humana pré-histórica na Amazônia. IX Congresso Brasileiro de Geoquímica, **4**: 277-320.

Kampf, N.; Woods, W.I.; Sombroek, W.; Kern, D.C.; Cunha, T.J.F. 2003. Classification of Amazonian Dark Earths and other ancient anthropic soils. *In*: Lehmann J., Kern, D.C., Glaser, B. & Woods W.I.(eds.), Amazonian Dark Earths, origin, properties, management, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, p. 77-102.

Kern, D.C. 1996. Geoquímica e pedogeoquímica em sítios arqueológicos com terra preta na floresta nacional de Caxiuanã (Portel – Pa). Tese de Doutorado, Centro de Geociências, Universidade Federal do Pará, 124p.

Kern, D.C.; Kampf, N. 1989. Antigos assentamentos indígenas na formação de solos com terra preta arqueológica na região de Oriximiná, Pará. Comissão V - Gênese, morfologia e classificação do solo. *Revista Brasileira Ciência do Solo*, **13**: 219-225.

Kern, D.C. & Costa, M.L. 2001. Cerâmica Arqueológica (sítio PA-GU-5: Manduquinha) e cabocla na região de Caxiuanã-Pará. *Revista de Arqueologia*, **10**: 107-125.

Kern, D.C. & Costa, M.L. 1997a. Composição química de solos antropogênicos desenvolvidos em latossolo amarelo derivados de lateritos. *Geociências*, **16**: 157-175.

Kern, D.C. & Costa, M.L. 1997b. Os solos antrópicos. *In*: Lisboa P. (org). Caxiuanã. Museu Paraense Emílio Goeldi, Belém-PA, p.105-119.

Kern, D.C.; Costa, M.L.; Poellmann, H. 1997. Padrão de Assentamento de Sítio pré-histórico com base em dados geoquímicos: Região de Caxiuanã (Pará, Brasil). Actas X Semana de Geoquímica / IV Congresso de Geoquímica dos Países de Língua Portuguesa. Braga, Portugal, p. 613-616.

Kern, D.C.; Costa, M.L.; Frazão, F.J.; Sombroek, W. 2004. Evolution of the scientific knowledge regarding Black Earth soil in the Amazon. *Geoarchaeology*, **5**: 13-17.

Kim, J.S.; Sparovek, G.; Longo, R.M.; Melo, W.J.; Crowley, D. 2007. Bacterial diversity of terra preta and pristine forest soil from the Western Amazon. *Soil Biology & Biochemistry*, **39**: 684-690.

Kirch, P.V. 2001. Ceramics in Archaeology. International Encyclopedia of the Social & Behavioral Sciences. p. 1623 – 1627.

Kotschoubey, B.; Calaf, J.M.C.; Lobato, A.C.C.; Leite, A.S.; Azevedo, C.H.D. 2005. Caracterização e Gênese dos Depósitos de bauxite da Província Bauxitífera de Paragominas, Noroeste da Bacia do Grajaú, Nordeste do Pará/Oeste do Maranhão. *In*:

Marini, O.J.; Queiroz, E.T.; Ramos, B.W. (EDS) Caracterização de Depósitos Minerais em Distritos Mineiros da Amazônia; Brasília, DF, Brasil, VGARte, **11**: 691-782.

Lehmann, J. & Rondon, M. 2006. Bio-Char Soil Management on Highly Wetheread Soils in the Humid Tropics. *In*: Uphoff, N.; Ball, A.S.; Fernandes, E.; Herren, H.; Husson, O.; Laing, M.; Palm, C.; Pretty, J.; Sanchez, P.; Sanginga, N.; Thies, J. *Biological Approaches to Sustainable Soil Systems*, **36**: 517-530.

Lemos. C. A.S.; Anghinoni, J.; Volkweiss, S.J. 1987. Efeito residual de fósforo e sua relação c/a granulação do superfosfatos triplo e com revolvimento do solo. *Revista Brasileira Ciência do Solo*. Campinas, **11**: 161-166.

Lepsch, I. F. 2002. Formação e Conservação dos Solos. São Paulo. Oficina de Textos.

Lima, H.N. 2001. Gênese, química, mineralogia e micromorfologia de solos da Amazônia ocidental. Tese de Doutorado, Centro de Agronomia, Universidade Federal de Viçosa, 176p.

Lima, W.N. & Kobayashi, C.N. 1988. Sobre o quimismo predominante nas águas do sistema flúvio-estuarino de Barcarena, Pa. *Geochimica Brasilienses*, **2**: 53-71.

Lima, H.N.; Schaefer C.E.R.; Melo, J.W.V.; Gilkes, R.J.; Kern, J.C. 2002. Pedogenesis and pre-Colombian land use of “Terra Preta Anthrosols” (“Indian black earth”) of Wersten Amazonia. *Geoderma*, **110** : 1-17.

Lira, C.; Alarcon, O.R.; da Silveira, M.D.M.; Bianchi, J.A.A.; Honorato, E.L.; Costa, L. 1997. Efeitos da Composição e da Temperatura de Queima na Expansão por Umidade de Corpos Cerâmicos. *Cerâmica Industrial*, **2**: 27:30.

Lucas Y. 1997. The Bauxite of Juruti. *In*: Carvalho A., Boulangé B., Melfi A.J., Lucas Y. (eds.) *Brazilian Bauxites*. São Paulo, USP/FAPESP/ORSTOM, p.107-133.

Luz, A.B.; Campos, A.R.; Carvalho, E.A.; Bertolino, R.C. 2005. Caulim *In*: Rochas e Minerais Industriais: Usos e Especificações **CETEM**, **11**: 231-262.

Machado, J.S. 2006. O potencial interpretativo das análises tecnológicas: um exemplo amazônico. *Rev. do Museu de Arqueologia e Etnologia*, São Paulo, **15-16**: 87-111.

Maciel, G.S.; Andrade, P.M.; Intorne, S.C.; Vernilli Jr., F.; Monteiro, S.N.; Vieira, C.M.F. 2006. Alterações microestruturais e inertização de lama fina de aciaria em cerâmica argilosa. 17º CBECI Mat

Magalhães, J. R. Nutrição Mineral do alho *In*: CONGRESSO BRASILEIRO DE OLERICULTURA. Congresso. 26. 1986. Salvador, 1986. Resumos. Salvador: Sociedade de Olericultura do Brasil, p.26.

Maggeti, M. & Ramstein, M. 2002. Bone Ash Coatings on Late Bronze Age Pottery from Ipsach-Räberain (Kt. Bern Switzerland). 33rd International Symposium on Archaeometry, Amsterdam. p. 58-59 (Abstract).

Magnanti, M.J.; Almeida, M.; Mafra, A.L. 2006. Desempenho do fosfato natural alvorado comparado ao superfosfato triplo na introdução de pastagem perene de inverno. *Revista de Ciências Agroveterinárias*, **4**: 133-144.

McBride, M.B. 1994. Environmental chemistry of soils. New York, University Press, 406p.

Major, J.; DiTommaso, A.; Lehmann, J.; Falcão, N.P.S. 2005. Weed dynamics on Amazonian Dark Earth and adjacent soils of Brazil. *Agriculture Ecosystems & Environment*, **111**: 1-12.

Malavolta, E. 1980. Elementos de nutrição mineral de plantas. São Paulo: Agronômica Ceres, 251p.

Maritan, L.; Angelini, I.; Artioli, G.; Mazzoli, C.; Saracino, M. 2009. Secondary phosphates in the ceramic materials from Frattesina (Rovigo, North-Eastern Italy). *Journal of Culture Heritage*, **10**: 144-151.

Meggers, B.J. & Evans, C. 1957. Archaeological investigations at the mouth of the Amazon. Washington, Smithsonian Institution. Bureau of American Ethnology (Bulletin, 167).

Meggers, B. J.; Evans, C. 1970. Como Interpretar a Linguagem da Cerâmica: Manual para Arqueólogos. Tradução Alroino B. Eble. Washington, D.C.: Smithsonian Institution.

Mollah, M.Y.A.; Promreuk, S.; Schennach, R.; Cocke, D.L.; Güler, R. Cristobalite formation from thermal treatment of Texas lignite fly ash. *Fuel*, **78**: 1277-1282.

Montag, L.F.A.; Freitas, T.M.S.; Wosiacki, W.B.; Barthem, R.B. 2008. Os peixes da Floresta Nacional de Caxiuanã. Bol. Museu Paraense Emilio Goeldi. Ciências Naturais, Belém, **3**: 11-34.

Moreira, A. 2007. Fertilidade, matéria orgânica e substâncias húmicas em solos antropogênicos da Amazônia Ocidental. Bragantia: *Revista de Ciências Agrônomicas*, **66**: 307-315p.

Moreira, A.; Malavolta, E.; Moraes, L.A.C.; 2002. Eficiência de fontes e doses de fósforo na alfafa e centrosema cultivadas em Latossolo Amarelo. Pesq. Agrop. bras., Brasília. **37**: 1459-1466.

Moreira, A.; Bernardi, A.C.C.; Rassini, J.B.; Ferreira, R.P.; Oliveira, P.P.A. 2007. Fertilidade do solo e estado nutricional da alfafa cultivada nos trópicos. São Carlos: Embrapa Pecuária Sudeste, 40p. Documentos 67.

Moura, W.M.; Lima, P.C.; Casali, V.W.D.; Pereira, P.R.G. 2001. Eficiência nutricional para fósforo em linhagens de pimentão. *Horticultura Brasileira*, Brasília, **19**: 306-312.

Murphy, J. and J.P Riley. 1962. A modified single solution method for the determination of phosphate in natural waters. *Anal. Chim. Acta.* **27**: 31-36.

Neto, A.A. & Toledo, M.C.M. 1993. Evolução supérgena do carbonatito de Juquiá (SP). *Rev.IG*, **1**: 31-43.

Novais, R. F. & Smyth, T. J. 1999. Fósforo em solo e planta em condições tropicais. Universidade Federal de Viçosa, 399p.

Oliveira, F.N.S.; Aquino, A.R.L. de; Lima, A.A.C. 2000. Correção da acidez e adubação mineral em solos de Cerrado cultivados com cajueiro anão precoce enxertado. Fortaleza: Embrapa Agroindústria Tropical. 32 p. Circular Técnica 5.

Oliveira, I.P.; Costa, K.A.P.; Rodrigues, C.; Macedo, F.R.; Moreira, F.P.; Santos, K.J.G. 2005. Manutenção e correção da fertilidade do solo para inserção do cerrado no processo produtivo. *Rev. Eletrônica Faculdade Montes Belos*, **1**:50-64.

Oloya, T.O. & Logan, T.J. 1980. Phosphate desorption from soils and sediments with varying levels of extractable phosphate. *J Environ Qual, Madison*, **9**:526-531.

Otani, T.; AE, N.; Tanaka, M. 1996. Phosphorus uptake mechanisms of crop growth in soils with low P status. *Soil Science and Plant Nutrition*, **42**:553-560.

Parfitt, R.L. 1989. Phosphate reactions with natural allophane, ferrihydrite and goethite. *J. Soil Sci.*, **40**:359-369.

Pereira, E.S.; Kern, D.C.; Veríssimo, C.U. 1986. Nota sobre o Salvamento Arqueológico do sítio AP-MA-03. Pacoval: Macapá-AP. Revista do Centro de Estudos e Pesquisas Arqueológicas. *Arqueologia*, Curitiba, **5**: 55-67.

Pinheiro, R.M.; Vieira, C.M.F.; Sánches, R.; Monteiro, S.N. 2007. Caracterização de resíduo de papel. *In*: 51º Congresso Brasileiro de Cerâmica.

Raij, B.V. 1983. Avaliação da fertilidade do solo. 2. ed. Piracicaba: Instituto da Potassa & Fosfato, 142 p.

Raij, B. Van. 1991. Fertilidade do solo e adubação. Piracicaba: Ceres, 343p

Reis, J.C.L. 2005. Dinâmica sazonal da pastagem e do fósforo no sistema solo-planta-animal em campos naturais da Serra do Sudeste, Rio Grande do Sul. Faculdade de Agronomia Eliseu Maciel. Tese (Doutorado). Universidade Federal de Pelotas. 169p.

Ríos, H.G.M. & Sicard, T.L. 2007. Suelos Negros Amazônicos um Sistema de Cultivo Prehistórico: Uma Alternativa Agrícola Actual. Relatório de Campo.

Rodrigues, L.A. & Silva, M.L.C.P. 2009. Adsorção de íons fosfato em óxido de nióbio hidratado. *Quím. Nova*, 32: 1206-1211.

Ruivo, M.L.P.; Amarante, C.B.; Oliveira, M.L.S.; Muniz, I.C.M.; Santos, D.A.M. 2009. Microbial Population and Biodiversity in Amazonian Dark Earths Soils. *In: Amazonian Dark Earths*.

Ruvalcaba-Sil, J.L.; Salamanca, M.A.O.; Manzannilla, L.; Miranda, J.; Ortega, J.C.; López, C. 1999. Characterization of pre-Hispanic pottery from Teotihuacan, Mexico, by a combined PIXE-RBS and XRD analysis. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 150: 591-596.

Sá, J.C. 1999. Manejo da fertilidade do solo no sistema plantio direto. *In: Siqueira, J.O.; Moreira, F.M.S.; Lopes, A.S.; Guilherme, L.R.G.; Faquim, V.; Furtini Neto, A.E. e Carvalho, J.G. (eds.). Inter- relação fertilidade, biologia do solo e nutrição de plantas. Lavras: SBCS, p.267-319.*

Sanjad, T.A.B.C.; Angélica, R.S.; Oliveira, M.M.; Costa, W.A.M. 2004. Caracterização mineralógica de azulejos de Salvador e Belém dos séculos XVI, XVII e XIX. *REM*, 4: 255-260.

Santos, J.O.; Munita, C.S.; Valério, M.E.G.; Vergne, C.; Oliveira, P.M.S. 2006. Determination of trace elements in archaeological ceramics and application of Kernel Density Estimates: Implications for the definition of production locations. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 269: 441-445.

Santos, D.R.; Gatiboni, L.C.; Kaminski, J. 2008. Fatores que afetam a disponibilidade do fósforo e o manejo da adubação fosfatada em solos sob sistema plantio direto. *Ciência Rural*, 38: 576-586.

Sato, S. & Comerford, N.B. 2005. Influência do pH do solo na adsorção e dessorção de fósforo num Ultisol úmido Brasileiro. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, 29: 685-694.

Schwedt, H. Mommsen, N. Zacharias, J. Buxeda i Garrigós. 2006. Alncime crystallization and compositional profile-comparing approaches to detect post-depositional alteration in archaeological pottery, *Archaeometry*, 48: 237e251.

Scientia. 2008. Projeto de Arqueologia Preventiva nas áreas de intervenção da UTE Barcarena, PA. Relatório Final das Atividades de Campo.

Sengik, E. S. 2003. Os macronutrientes e os micronutrientes das plantas. 22p. Disponível em: <www.nupel.uem.br/nutrientes-2003.pdf> Acesso em: novembro de 2009.

Siddique, R. & Klaus, J. 2009. Influence of metakaolin on the properties of mortar and concrete: A review. *Applied Clay Science*, 43: 392-400.

Silva, L.R.D. & Garla, L.C. 1999. Atividade e seletividade de catalisadores a base de caulim modificado. *Química Nova*, **2**: 169-174.

Silva, F.A.M.; Nogueira, F.D.; Guimarães, P.T.G.; Godinho, A.; Malta, M.R. 2002. Determinação de ácidos orgânicos de baixo peso molecular na rizosferas de cafeeiro por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE). *Ciência Agrotécnica*, Edição Especial, p.1391-1395.

Silva, F.C. & Raij, B.V. 1999. Disponibilidade de fósforo em solos avaliada por diferentes extratores. *Pesquisa Agropecuária Brasileira*, **34**: 267-288.

Silva, J.A. 2007. Aplicação inicial de P₂O₅ no solo, avaliação em três cultivos sucessivos no feijão-caupi. Dissertação (Mestrado). Universidade Federal da Paraíba. p. 73.

Simões, M.F. 1982. A Pré-história da Bacia Amazônica: Uma tentativa de reconstituição. *In: Cultura Indígena, textos e catálogo. Semana do Índio, Museu Goeldi, Belém 5 – 21.*

Simões, M.F. & Corrêa, C.G. 1987. Pesquisa arqueológica no baixo Uatumã-Jatapu (AM). *Revista de Arqueologia*, **4**: 29-48.

Simões, M.F. & Kalkmann, A.L. 1987. Pesquisa arqueológica no médio rio Negro (AM). *Revista de Arqueologia*, **4**: 86-116.

Simões, M.F. & Machado, A.L. 1987. Pesquisa arqueológica no lago de Silves (AM). **Revista de Arqueologia**. **4**: 49-82.

Simões, M.F. 1972. O Museu Goeldi e a Arqueologia da Bacia Amazônica. *In: Roque, C. Antologia da Cultura Amazônica. São Paulo. Amazônia Edições Culturais. p.172-180. (Antologia – Folclore, 6).*

Sombroek, W. 1966. Amazon soils: A Reconnaissance of the Soils of the Brazilian Amazon Region. Wageningen, Center for Agricultural Publications and Documentation. 292p.

Soubiés, F.; Melfi, A.J.; Autefage, F. 1991. Comportamento geoquímico dos elementos terras raras nos alteritos da jazida de fosfato de titânio de Tapira (Minas Gerais, Brasil): A Importância dos Fosfatos. *Revista Brasileira de Geociências*, **1**: 3-16.

Souza, R.F.; Faquin, V.; Carvalho, R.; Torres, P.R.F.; Pozza, A.A.A. 2008. Atributos químicos de solos influenciados pela substituição do carbonato por silicato de cálcio. *Rev. Bras. Ciência do Solo*, **32**: 1563-1572.

Stone, L.F.; Moreira, J.A.A. 2001. Resposta do feijoeiro ao nitrogênio em cobertura, sob diferentes lâminas de irrigação e preparos do solo. *Pesquisa Agropecuária Brasileira*, **36**: 473-481.

Tiessen, H.; Salcedo, I.H.; Sampaio, E.V.S.B. 1992. Nutrient and soil organic matter dynamics under shifting cultivation in semi-arid northeastern Brazil. *Agric Ecos and Env., Amsterdam*, **39**: 139-151.

Tomazetti, R.R. 2003. Análise de Produção de Cerâmica Vermelha da Região Central do estado do Rio Grande do Sul. Santa Maria, Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil), Universidade Federa de Santa Maria (UFRS), 207p.

Torrent, J.; Schwertmann, U. & Barrón, V. 1994. Phosphate sorption by natural hematites. *Europ. Journal Science*, **45**: 45-51.

Tschegg, C.; Ntaflos, T.; Hein, I. 2009. Thermally triggered two-stage reaction of carbonates and clay during ceramic firing – A case study on Bronze Age Cypriot ceramics. *Applied Clay Science*, **43**: 69-78.

Tschegg, C. 2009. Post-depositional surface withening of ceramic artifacts: alteration mechanisms and consequences. *Journal of Archaeological Science*, **36**: 2155-2161.

Vale, F.R.; Guilherme, L.R.G.; Guedes, G.A.A. 1993. Fertilidade do solo: dinâmica e disponibilidade dos nutrientes de plantas. Lavras: ESAL. 171 p.

Vaughn, K.J.; Conlee, C.A.; Neff, H.; Schreiber, K. 2006. Ceramic production in ancient Nasca: provenance analysis of pottery from the Early Nasca and cultures through INAA. *Journal of Archaeological Science* **33**: 681 – 689.

Yamada, T. 1995. Potássio: funções na planta, dinâmica no solo, adubos e adubação potássica. Uberlândia: UFU, Notas de Aula.

Warner, W. 2007. Ceramic technology and fabric analysis of early copper age pottery on the great Hungarian Plain. Thesis, Florida State University, 63p.

Wedepohl, K. H. 1995. The composition of the continental crust. *Geochimica Cosmochimica ACTA*, **59**: 1277- 1232.

Zacharias, N.; Schwedt, A.; Buxeda I Garrigós, J.; Michael, C.T.; Mommsem, H.; Kilikoglou, V. 2007. A contribution to the study of post-depositional alterations of pottery using TL dating analysis. *Journal of Archaeological Science* **34**: 1804-1809.