



ISSN 1676 - 1340

Dezembro, 2002

Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
Centro Nacional de Pesquisa Recursos Genéticos e Biotecnologia
Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento

Boletim de Pesquisa e Desenvolvimento 34

**Investigação da presença de
cristais minerais em amostras
arqueológicas de milho - *Zea
mays* L. e mandioca – *Manihot
esculenta* Grantz**

Fábio de Oliveira Freitas

Brasília, DF
2002

Exemplares desta publicação podem ser adquiridos na:

Embrapa - Recursos Genéticos e Biotecnologia

Serviço de Atendimento ao Cidadão

Parque Estação Biológica, Av. W5 Norte (Final) - Brasília, DF

CEP 70770-900 - Caixa Postal 02372

PABX: (61) 448-4600

Fax: (61) 340-3624

<http://www.cenargen.embrapa.br>

e.mail:sac@cenargen.embrapa.br

Comitê de Publicações da Unidade

Presidente: José Manuel Cabral de Sousa Dias

Secretária-Executiva: Miraci de Arruda Camara Pontual

Membros: Antônio Costa Allem

Marcos Rodrigues de Faria

Marta Aguiar Sabo Mendes

Sueli Correa Marques de Mello

Vera Tavares Campos Carneiro

Suplentes: Edson Junqueira Leite

José Roberto de Alencar Moreira

Supervisor Editorial: Miraci de Arruda Camara Pontual

Revisor de texto: Felisberto de Almeida

Normalização Bibliográfica: Maria Alice Bianchi

Tratamento de Ilustrações: Alysson Messias da Silva

Editoração Eletrônica: Alysson Messias da Silva

Capa: Alysson Messias da Silva

1ª edição

1ª impressão (2002): tiragem 150

Todos os direitos reservados.

A reprodução não autorizada desta publicação, no todo ou em parte, constitui violação dos direitos autorais (Lei nº 9.610).

Freitas, Fábio de Oliveira.

Investigação da presença de cristais minerais em amostras arqueológicas de milho - *Zea mays* L. e mandioca - *Manihot esculenta* Grantz / Fábio de Oliveira Freitas. - Brasília: Embrapa Recursos Genéticos e Biotecnologia, 2002.

16 p. - (Boletim de Pesquisa e Desenvolvimento / Embrapa Recursos Genéticos e Biotecnologia, ISSN 1676-1340; n. 34)

1. Arqueologia 2. Minerologia 3. Etnobotânica 4. Amido
I. Título II. Série.

CDD 930.1

© Embrapa 2002

Sumário

Resumo	5
Abstract	6
Introdução	7
Material e Métodos	8
Resultados e Discussão	11
Referências Bibliográficas	14

Investigação da presença de cristais minerais em amostras arqueológicas de milho - *Zea mays* L. e mandioca – *Manihot esculenta* Grantz

Fábio de Oliveira Freitas¹

Resumo

Durante as análises de pesquisa realizadas em amostras arqueológicas de milho - *Zea mays* L. e mandioca – *Manihot esculenta* Grantz, nas quais estávamos analisando, através de microscópio eletrônico de varredura, os grãos de amido presente nos órgãos de reserva daquelas espécies vegetais, foram observados cristais minerais em abundância no interior das amostras. O objetivo do trabalho foi de conhecer qual o tipo mineral que estava presente nas amostras e como o mesmo apareceu no interior daquelas. Foi constatado que o mineral presente é Calcita (CaCO_3), oriunda da recristalização da Calcita presente nas rochas das cavernas onde os materiais arqueológicos foram encontrados. Este artigo apresenta o resultado desta investigação.

¹ Eng. Agr., PhD, Embrapa Recursos Genéticos e Biotecnologia. E-mail: fabiof@cenargen.embrapa.br

Investigation of mineral crystals presence inside of archaeological samples of maize - *Zea mays* L and cassava – *Manihot esculenta* Grantz

Abstract

Calcite crystals (CaCO_3) have been observed in the reserve tissues of maize (*Zea mays*) seeds and fragments of cassava (*Manihot esculenta*) roots, both found in indigenous subterranean storage silos, discovered in archaeological sites at Januária, in the Peruaçu Valley, state of Minas Gerais, Brazil. The silos were buried in calcareous shelters used by prehistorical populations more than 11,000 years ago. The age of the analysed samples were estimated by C^{14} dating techniques, and varied from 560 years, for the more recent, to 2040 years for the oldest samples. The cassava roots had an estimated age of 870 years. These dates establish these crop samples as among the oldest discovered in the tropical areas of South America, and the cassava root sample as the oldest. The calcite may have contributed to preservation of the archaeological samples by increasing the pH of the microenvironment. The analyses were carried out by SEM, observing the shape and size of the crystals, followed by X-ray analysis to determine the elemental composition of the minerals in the samples. Calcite present in the shelters was probably solubilised and infiltrated into the tissues of stored plant material, where it recrystallised. Another SEM observation was the presence of aggregates of starch grains in both the maize and cassava archaeological samples, and not on fresh samples. This is suggestive of the calcite acting as a cementing agent on starch grains.

Keywords: CALCITE, ARCHAEOLOGY, MAIZE (*ZEA MAYS MAYS*), CASSAVA (*MANHIOT ESCULENTA*), STARCH, SEM.

Introdução

Este artigo descreve o encontro de cristais minerais de Calcita em sementes de milho (*Zea mays*) e fragmentos de tubérculos de mandioca (*Manihot esculenta*), ambos arqueológicos, descobertos em abrigos calcários utilizados por índios pré-históricos. A identificação do mineral foi realizada através de microscópio eletrônico de varredura e confirmada por analisador de microanálise de raio-X.

A Calcita é um mineral extremamente móvel, ou seja, ela é facilmente solubilizada e transportada para outras partes e depois se cristaliza novamente, dependendo da condição química do meio em que se encontra, como pode ser facilmente observado pelas estalactites e estalagmites de uma caverna calcária (Harris et al, 1968; Amiel, 1974; Wielder et al, 1974; Green et al, 1979; Riche et al, 1982; Polyakov, 1989).

Através da literatura, foi verificado que a Calcita é formada in situ, pelo processo de difusão e/ou cristalização, em pequenas lacunas ou poros do meio, atribuída à variação local das condições químicas (Wieder & Yaalon, 1974). A cristalização pode resultar em diversos tipos de formas de calcita (Gillott, 1969), que dependem de diversos fatores (ecoelementos do solo), como da trama do solo (canais, porosidade). É função da quantidade e atividade de: Cálcio Ca^{2+} ; carbonato CaCO_3^{2-} ; bicarbonato HCO_3^- ; hidroxila OH^- e hidrogênio H^+ (pH), além da pressão parcial do CO_2 e temperatura. (Tress et al, 1985; Amrhein & Suarez, 1987; More et al, 1990).

Outros fatores que influem na cristalização, os quais condicionam a forma, granulação e tamanho da Calcita são: a presença de matéria orgânica solúvel, a qual pode retardar a precipitação e dissolução da calcita; regime de umidade, ciclos de seca e chuva (sua intensidade e duração); presença de impurezas entre os cristais, os quais impediriam ou dificultariam seu crescimento, principalmente em áreas ricas em argila; velocidade de evaporação da solução bicarbonada e a concentração desta; migração de cálcio no solo; gases; nitratos; presença de raízes, as quais fazem com que na interface entre as raízes/sedimentos ocorra uma grande evaporação de água fazendo com que haja um aumento na concentração de íons de Cálcio.

A calcita apresenta-se, usualmente, em cristais, ou em agregados de grânulos entre grossos e finos. Também em massas de granulação fina a compacta (Dana et al, 1984) A calcita se distingue da dolomita pela efervescência em HCl.

Devido a esta grande quantidade de variáveis, as quais condicionam a gênese deste mineral, existe uma grande quantidade de formas e tamanhos de cristais de calcita descritos na literatura, como consequência das condições predominantes do local, explicando deste modo, a morfologia deste mineral em determinado ambiente.

Material e Métodos

Amostras arqueológicas - As sementes de milho e o fragmento de mandioca foram obtidos através de escavações arqueológicas realizadas a partir do final dos anos 70, em antigos abrigos rochosos utilizados pelo homem pré-histórico no Vale do Peruaçu, na região de Januária, na margem esquerda do rio São Francisco, norte do Estado de Minas Gerais, Brasil, pela equipe do Dr André Prous, do Museu de História Natural da Universidade Federal de Minas Gerais.

Geologicamente, a região, segundo Prous et al (1984), está assentada no Cráton Sanfranciscano, formado por rochas sedimentares do Grupo Bambuí. Nesta área há vestígios da presença do homem a partir de 11.000 anos atrás, fato este revelado por diversos indicadores presentes na área, como: pinturas rupestres, cerâmicas, materiais líticos, ossos humanos, etc, espalhadas em diversos abrigos rochosos calcários existentes na região, os quais se distinguem por diversas fases ou estilos.

Essas grutas e abrigos calcários se localizam em uma região de clima semi-árido, o que propiciou a excelente conservação de restos vegetais. Desses abrigos, Junqueira e Malta (1981, 1982) e Veloso e Resende (1992) relatam o encontro de “silos” contendo restos alimentares, colocados dentro de depósitos vegetais compactados.

Este material vegetal estava enterrado e acondicionado em uma espécie de “silo” subterrâneo de armazenagem, composto de uma cesta trançada por fibras de palmeiras, na qual o material vegetal era depositado, em seguida coberto pela mesma trama de fibras, depositado em um buraco escavado no chão e por cima deste “silo” se colocava terra e cinza de fogueira, a qual diminui o ataque por insetos. Estas cestas foram deliberadamente enterradas nestes abrigos, seja como forma de armazenamento de alimentos (uma espécie de silo), ou para uma oferenda religiosa, ainda não totalmente esclarecida.

Diversas amostras de vegetais coletados ou cultivados pelos homens pré-históricos que ali habitavam foram recuperados desses abrigos calcáreos, dos quais uma parte foi cedida e analisada no presente trabalho.

O material vegetal é composto em sua maior parte de sabugos de milho (*Zea mays*), alguns inteiros com grãos e palha, mas a maioria sendo fragmentos do sabugo sem grãos. Existe ainda uma grande quantidade de amostra do “cabelo” do milho, ou seja, do estilete; uma boa quantidade de grãos soltos desse milho, além de fragmentos de carvão, de coquinho Guariroba (*Syagrus oleracea*) e de mandioca (*Manihot esculenta*). Todo esse material se encontra em excelente estado de conservação.

O material analisado provém de 10 “silos” diferentes, oriundos de 2 sítios arqueológicos, todos no Vale do Peruaçu. São eles: Boquete (8 silos) e Lapa da Hora (2 silos).

Datação do material - Para a datação do material foram utilizados fragmentos de coquinho (*Syagrus oleracea*) e carvão encontrados nos silos, a fim de estimar indiretamente a idade de cada amostra de milho e mandioca dos silos.

Considerando que o método de datação é destrutivo, os coquinhos e o carvão foram escolhidos para datação por serem mais abundantes, para não se perderem as amostras de milho e mandioca. As idades obtidas com os coquinhos e o carvão podem ser extrapoladas para o milho e mandioca, pois estes foram acondicionados juntos, na formação do silo escavado.

A datação do material foi realizada pelo Dr Luis Pessenda no CENA, Centro de Energia Nuclear na Agricultura, USP, em Piracicaba, SP, utilizando a metodologia de datação radiocarbônica por espectrometria de cintilação líquida com benzeno (Pessenda & Camargo, 1991).

A idade determinada variou entre 1010 anos para a amostra mais antiga, até 570 anos na mais recente, com outras amostras de idades intermediárias. O fragmento de mandioca possui idade de 860 anos.

Microscopia eletrônica - O trabalho principal foi realizado em um microscópio eletrônico de varredura - SEM, modelo Zeiss DSM 940A, usando 5Kv de energia, onde o que se estava interessado em estudar era o amido presente

nestas amostras. O trabalho foi conduzido no laboratório do NAP-Gel, da ESALQ- Piracicaba, sob orientação do professor Elliot Kitagima.

Realizou-se uma inserção na parte superior da semente e uma pequena amostra do amido foi coletada e espalhada sobre uma fita de carbono adesiva dupla face, montada diretamente sobre a "lâmina" do microscópio (stub), recebendo depois uma cobertura com ouro (120 segundos).

O encontro nas amostras de estruturas poligonais que não fazem parte da composição normal dos tecidos de reserva de milho e mandioca levou a uma investigação mineralógica.

Estas estruturas foram então submetidas à análise em um microscópio eletrônico de varredura JEOL 330A, com uma microsonda de raio-X acoplada, modelo EDS, NORAN NORTHEN, a qual possui a capacidade de "ler" os elementos químicos presentes na amostra através da energia do raio-X refletida particularmente por cada elemento químico. Com este equipamento, um grande pico de energia típica do Ca aparecia quando estas estruturas eram o alvo. Diferentemente, quando se observava os grãos de amido não apareciam picos nesta mesma região de energia.

Constatado isto, a análise seguinte foi para determinar que tipo de molécula de cálcio estava presente. Para isso foi realizada uma difratometria de Raios X, pela metodologia do pó, realizada no laboratório do departamento de mineralogia da USP, em São Paulo. O aparelho utilizado foi um VEB Carl Zeiss Jena, cujo gerador de raios X é um IRIS-C com o difrator acoplado URD6, do tipo Bragg-Bretano.

A radiação utilizada foi de CuK α ; 40 Kv; 20 mÅ; monocromador de grafite. A varredura foi de 3 a 65° (2 θ), com vinte minutos de exposição.

O padrão de energia apresentado por esta análise, mais a indicação apresentada pela efervescência pelo teste do HCl, comprovam que existe calcita (CaCO₃) na estrutura.

Posteriormente, este resultado ainda foi confirmado pelo laboratório de mineralogia e cristalografia da USP, de São Carlos.

Resultados e Discussão

A forma predominante desta calcita é o formato romboédrico e fundamental, onde a diagonal maior deste polígono é mais ou menos o dobro da menor (Fig. 1). Existe ainda a ocorrência de forma piramidal, com base quadrática e bipiramidal quadrática (Fig. 2). Alguns exemplos de tamanho que ocorrem nas amostras podem ser vistos nas Tabelas 1 e 2.

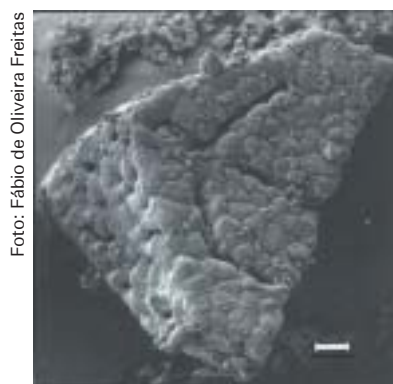


Fig. 1. Cristal de calcita com a forma romboédrica (Barra com 2 μm de tamanho).

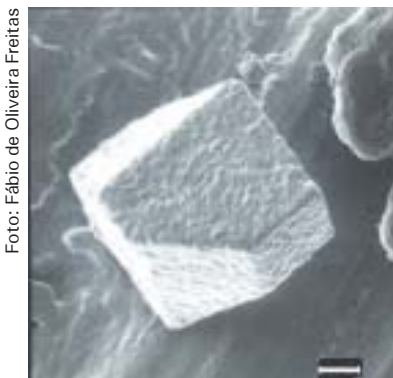


Fig. 2. Cristal de calcita com a forma piramidal (Barra com 2 μm de tamanho).

Tabela1. Alguns tamanhos de cristais de Calcita encontrados - forma romboédrica (µm).

9.0 X 5.0	12.0 X 10.9	12.3 X 6.7	13.0 X 6.0
14.1 X 7.4	15.5 X 7.7	15.8 X 7.4	16.5 X 12.0
17.6 X 8.1	18.0 X 9.6	18.3 X 10.5	18.7 X 9.1
20.1 X 13.0	20.8 X 10.2	21.0 X 11.6	26.8 X 14.5
38.1 X 16.9	40.9 X 18.3		

Tabela2. Alguns tamanhos de cristais de Calcita encontrados - forma piramidal (µm).

4.9 X 4.9	10.9 X 9.8	11.6 X 10.9	16.9 X 13.4
21.5 X 20.4	23.1 X 13.8		

Em relação à granulação desta calcita, esta variou entre grânulos extremamente finos, fazendo com que a superfície do cristal parecesse relativamente lisa e de difícil distinção entre os grânulos (Fig. 3), até grânulos bem distintos, na ordem de 1 a 2 micrômetros, os quais variavam com relação a amostra (Fig. 4).

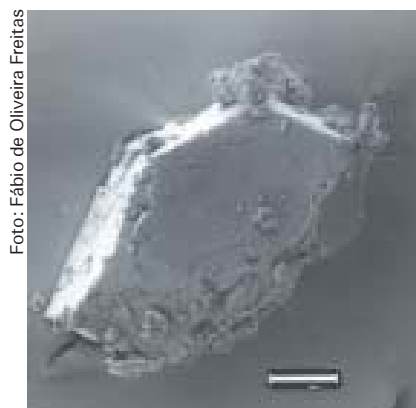


Fig. 3. Cristal de calcita formado por grânulos finos, deixando sua superfície aparentemente lisa (Barra com 5 µm de tamanho).

Foto: Fábio de Oliveira Freitas



Fig. 4. Cristal de calcita formado por grânulos maiores, que podem ser distinguidos, deixando sua superfície com aspecto mais rugosa (Barra com 5 μm de tamanho).

Baseado em todas estas evidências, conclui-se que a calcita presente no abrigo calcário e no solo sob este abrigo solubilizou-se, entrou em contato com o material vegetal que estava enterrado nestes locais e recristalizou-se dentro destes. No caso dos fragmentos de mandioca, como estes estavam quebrados, com a parte interna do tubérculo exposto, a calcita não teve dificuldade nenhuma em cristalizar-se junto ao tecido de reserva. Já para as sementes de milho, como estas estavam intactas, a calcita solubilizada atravessou primeiramente a película que recobre a semente (aleurona) para só depois se cristalizar no interior destas sementes.

É ainda interessante ressaltar que aparentemente a calcita, ao cristalizar-se, formou em alguns casos, aglomerados de grãos de amido, fazendo com que os grãos de amido destas espécies, que normalmente são simples, assumissem a forma de grãos compostos, como as Fig. 5 e 6 demonstram. Neste caso, a calcita está agindo como um agente cimentante e ao cristalizar-se, aglutinou os grãos de amido presentes ao seu redor.

Foto: Fábio de Oliveira Freitas

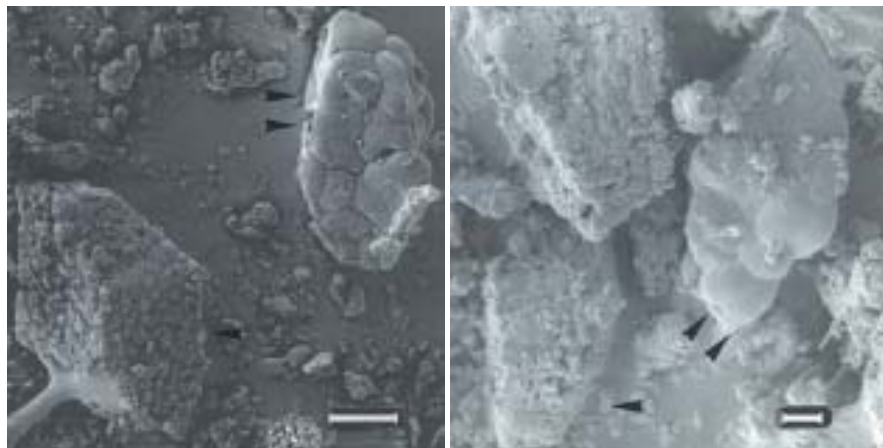


Fig. 5 e 6. – Calcita como um agente cimentante. Na seta simples é mostrado um cristal de calcita e na seta dupla agregados de grãos de amido. Note que eles possuem praticamente o mesmo tamanho e forma. A Fig. 5 é uma amostra de milho (Barra com 5 μm de tamanho) e a Fig. 6 é uma amostra de mandioca (Barra com 2 μm de tamanho).

A presença destes cristais de Calcita ao redor e no interior das amostras pode ser um dos responsáveis pela excelente preservação deste material arqueológico, pois a Calcita tende a aumentar o pH do meio, fazendo com que a ação do intemperismo químico e de microrganismos nas amostras fiquem reduzidos.

Estas evidências demonstram que em regiões tropicais, alguns ambientes podem ser propícios para a preservação de amostras arqueológicas de material vegetal e, neste caso específico, permitir que a história evolutiva de algumas espécies de plantas cultivadas pelo homem, assim como parte da nossa própria pré-história humana, seja melhor compreendida no futuro.

Referências Bibliográficas

AMIEL, A. J. Progressive pedogenesis of eolianite sandstone. **Journal of Sedimentary Petrology**, Tulsa, OK, v. 45, p.513-519, 1975.

AMRHEIN, C.; SUAREZ, D. L. Calcite supersaturation in soils as a result of organic matter mineralization. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, WI, v. 51, p. 932-937, 1987.

Investigação da presença de cristais minerais em amostras arqueológicas de milho
- *Zea mays* L. e mandioca – *Manihot esculenta* Grantz

DANA, J. D.; HURLBUT, C. S. **Manual de mineralogia**. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 1984. 668 p.

GILLOTT, J. E. Study of the fabric of fine-grained sediments with the scanning electron microscope. **Journal of Sedimentary Petrology**, Tulsa, OK, v. 39, p. 90-105, 1969.

GREEN, D. B.; SMECK, N. E., Occurrence and stability of calcite in the Maumee river. **Journal of Environmental Quality**, Madison, WI, v. 8, p. 182-188, 1979.

HARRIS, W. H.; MATTHEWS, R. K. Subaerial diagenesis of carbonate sediments: Efficiency of the solution-reprecipitation process. **Science**, Washington, DC, v. 160, p. 77-79, 1968.

JUNQUEIRA, P. A.; MALTA, I. M. Horticultores e ceramistas pré-históricos do nordeste de Minas Gerais. **Arquivos do Museu de História Natural/UFMG**, v. 6/7, p. 275-289, 1981/82.

MOORE, T. J.; HARTWIG, R. C.; LOEPPERT, R. H. Steady-state procedure for determining the effective particle-size distribution of soil carbonates. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, WI, v. 54, p.55-59, 1990

PESSENDA, L. C. R.; CAMARGO, P. B. Datação radiocarbônica de amostras de interesse arqueológico e geológico por espectrometria de cintilação líquida de baixo nível de radiações de fundo. **Química Nova**, v. 14, n. 2, p. 98-103, 1991.

POLYAKOV, A. N. A micromorphological study of calcite in chernozems of the European USSR. **Soviet soil mineralogy**, v. 21, p. 72-80, 1989.

PROUS, A.; JUNQUEIRA, P. A.; MALTA, I. M. Arqueologia do alto médio São Francisco. Região de Januária e Montalvânia. **Revista de Arqueologia**, Belém, v. 2, p. 59-72, 1984.

RICHE, G., RAMBAUD, D., RIERA, M.,. Étude morphologique d'un encroûtement calcaire Région d'Irecê, Bahia, Brésil. **Cahiers ORSTOM. Serie Pedologie**, Paris, v. 19, p. 257-270, 1982

Investigação da presença de cristais minerais em amostras arqueológicas de milho
- *Zea mays* L. e mandioca – *Manihot esculenta* Grantz

TRESS, M. V., LOEPPERT, R. H., MATIS, J. H.,. A Calcite dissolution model for the estimation of particle size distribution. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, WI, v. 49, p. 302-307, 1985.

VELOSO, T. P. G.; RESENDE, E. M. T. P. Vestígios alimentares nos sítios arqueológicos sob abrigos de Minas Gerais. In: CONGRESSO ABEGUA, 3, 1992, Belo Horizonte. **Anais**. [S.l.: s.n.], 1992. p. 389-414.

WIELDER, M., YAALON, D. H., Effect of matrix composition on carbonate nodule crystallization. **Geoderma**, Amsterdam, v. 11, p. 95-121, 1974.