

Universidade Federal de Minas Gerais
Instituto de Ciências Exatas
Departamento de Química

Luis Carlos Duarte Cavalcante

**Caracterização Arqueométrica de Pinturas Rupestres Pré-
Históricas, Pigmentos Minerais Naturais e Eflorescências
Salinas de Sítios Arqueológicos**

Belo Horizonte

2012

UFMG-ICE_x/DQ. 904^a

T. 397^a

Luis Carlos Duarte Cavalcante

**Caracterização Arqueométrica de Pinturas Rupestres Pré-
Históricas, Pigmentos Minerais Naturais e Eflorescências
Salinas de Sítios Arqueológicos**

Tese apresentada ao Departamento de Química do Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal de Minas Gerais, como requisito parcial para a obtenção do grau de Doutor em Ciências – Química.

Orientador:
José Domingos Fabris (UFMG)

Coorientadora:
Maria Conceição Soares Meneses Lage (UFPI)

**Belo Horizonte
2012**

Dados internacionais de catalogação-na-publicação

C376c Cavalcante, Luis Carlos Duarte
2012 Caracterização arqueométrica de pinturas rupestres pré-históricas,
T pigmentos minerais naturais e eflorescências salinas de sítios arqueológicos
/ Luis Carlos Duarte Cavalcante. 2012.
204 f. : il.

Orientador: José Domingos Fabris.
Coorientador: Maria Conceição Soares Meneses Lage.

Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Minas Gerais.
Departamento de Química.
Inclui bibliografia, apêndices e anexo.

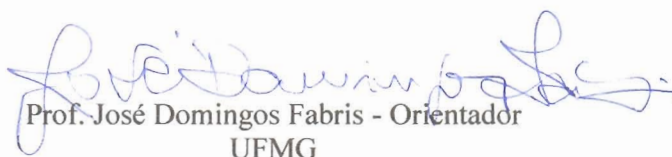
1. Química analítica – Teses 2. Pinturas rupestres – Teses
3. Espectroscopia Mössbauer – Teses 4. Difração de raios X em incidência
rasante – Teses 5. Arqueometria – Teses I. Fabris, José Domingos,
Orientador II. Lage, Maria Conceição Soares Meneses, Coorientador III.
Título. CDU 043




**"Caracterização Arqueométrica de Pinturas Rupestres Pré-Históricas,
Pigmentos Minerais Naturais e Eflorescências Salinas de Sítios Arqueológicos"**

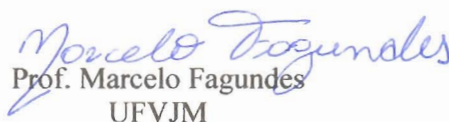
Luis Carlos Duarte Cavalcante

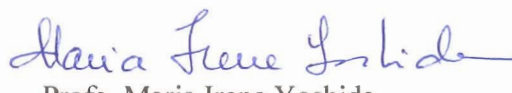
Tese aprovada pela banca examinadora constituída pelos Professores:


Prof. José Domingos Fabris - Orientador
UFMG


Profa. Maria Conceição Soares Meneses Lage - Co-Orientadora
UFPI


Prof. Manoel José Mendes Pires
UFVJM


Prof. Marcelo Fagundes
UFVJM


Profa. Maria Irene Yoshida
UFMG


Profa. Maria Helena de Araujo
UFMG

Belo Horizonte, 20 de abril de 2012.

Para Marina Duarte Cavalcante, a mulher mais forte, digna e impressionante que tenho a honra de conhecer ... Todas as minhas vitórias, meus esforços, minhas inquietações e aventuras são as várias facetas do meu jeito acanhado de dizer que te amo ... A arte de te contemplar é poesia pura, cristalizada nas minhas feições de filho, e me enobrece como homem.

AGRADECIMENTOS

Primeiro, quero agradecer imensamente ao Prof. José Domingos Fabris, pela grande empolgação que sempre dedicou ao tema desta Tese, pela orientação durante o desenvolvimento do trabalho, apoio irrestrito em todos os momentos, viabilizando, na medida do possível, as análises necessárias e, sobretudo, sou muito grato, pela confiança em mim depositada.

Agradeço em grande medida à Profa. Maria Conceição Soares Meneses Lage, pelo apoio absolutamente irrestrito, pelo companheirismo e pela intensa energia que sempre emprega em suas lutas, em prol da arqueologia no Brasil. É muito bom sempre aprender mais, de suas lições de humildade e da forma como você exercita o seu ofício diário.

Devo agradecer à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pela concessão de bolsa de estudos no período de março a julho de 2008; ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), pelo fornecimento de bolsa de estudos nos meses de agosto e setembro de 2008; à Fundação de Amparo à pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG), pelos auxílios financeiros, que possibilitaram a compra de vários equipamentos utilizados neste trabalho.

Sou imensamente grato ao Dr. José Domingos Ardisson, pela sempre amigável receptividade e pelas medidas Mössbauer em geometria de retroespalhamento com elétrons de conversão (CEMS) e em geometria de transmissão de radiação gama, quando necessárias em temperaturas abaixo de 100 K. Quero agradecer igualmente pelas medidas de difração de raios X em incidência rasante, nas quais o Mário da Silva Araújo Filho teve participação direta.

Agradecimentos especiais também para:

- Luis Rodrigues Armoa Garcia e ao Márcio, pelas microanálises por espectroscopia de energia dispersiva e pela obtenção dos mapas químicos.
- Ana Maria Silva Penna, pelas micrografias de microscopia eletrônica de varredura.
- Juliana Alves dos Santos Oliveira, pelas medidas de difração de raios X.
- Luiz Carlos da Silva, pelas determinações de composição química elementar, através de fluorescência de raios X por dispersão de energia.
- Marley Alisson Perdigão de Assis, pelas medidas de análise elementar por CHN.

Quero agradecer enfaticamente, e não poderia jamais deixar de fazê-lo, a:

- Maria de Fátima da Luz e à Dra. Niéde Guidon, pelo fornecimento das amostras da Toca do Enoque.
- Lorena Ferraro, pelas amostras oriundas da Argentina.
- Ao Dr. Carlos Alberto Etchevarne, pelas amostras dos sítios da Bahia.
- Rosiane Limaverde, pelas amostras do sítio Santa Fé, do estado do Ceará.

Sou muito e sempre grato ao meu irmão Claudio Damasceno e à sua esposa Márcia Marques, por me receberem sempre com aconchego e muito carinho em sua casa, e por se esforçarem para que eu estivesse bem e em conforto.

Não posso esquecer de agradecer aos meus alunos de iniciação científica da Universidade Federal do Piauí: inicialmente Pablo Roggers e Andrews Rodrigues e, mais recentemente, Bianca Rocha, Cecília Lima, Ruan Nery, Anna Carolina, Olavo Gomes, Heralda Kelis e Yana Raquel. A dedicação e persistência de vocês é um combustível precioso para mim.

Quero registrar, aqui, o companheirismo dos meus amigos e colegas da Graduação em Arqueologia e Conservação de Arte Rupestre, da Universidade Federal do Piauí, aos quais sou muito grato, pela compreensão de meus refúgios em Belo Horizonte, para o bom andamento das medidas experimentais. Conceição e Andréa, em especial, que estiveram na Coordenação do Curso, nesse período que precisei viajar, meu muito obrigado.

Aos professores Maria Irene Yoshida, José Domingos Ardisson e Wagner da Nova Mussel, pelas valiosas observações feitas no Exame de Qualificação.

Finalmente, minha gratidão aos companheiros do Laboratório Mössbauer, do Departamento de Química da Universidade Federal de Minas Gerais, por tornarem o dia a dia mais agradável e aconchegante: Diana Quintão, Ana Rosa, Fernanda Veridiano, Márcio César, Cássius Klay, Adilson Cândido, Vitor Pegoretti e a todos os alunos de iniciação científica e demais colegas.

Veredicto

*Saiu o resultado:
É proibido misturar a poesia com a Química.*

*A Química não tem rima,
Não tem verso,
Não tem estrofe.*

*A poesia, por sua vez, não tem fórmula,
Não tem peso molecular ou massa poética.
O poema não é solúvel em água,
O poeta é que é solúvel em álcool.*

*Não há equação química em forma de soneto
Nem poema em mol por litro,
O que há é um químico divagando
E um poeta cientista.*

RESUMO

O presente trabalho experimental foi dedicado à caracterização química e mineralógica de pinturas rupestres pré-históricas, de pigmentos minerais e de eflorescências salinas de sítios arqueológicos localizados nos estados do Piauí, Bahia e Ceará, no Brasil, e no Parque Nacional Perito Moreno, na Argentina. Amostras foram investigadas no laboratório por diversas técnicas analíticas, incluindo (i) espectroscopia Mössbauer de elétrons de conversão e transmissão do ^{57}Fe ; (ii) difração de raios X em incidência rasante; (iii) espectroscopia de energia dispersiva; (iv) microscopia eletrônica de varredura; (v) difração de raios X do pó; (vi) fluorescência de raios X por dispersão de energia e (vii) espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier. Os resultados revelaram que as pinturas vermelhas foram basicamente preparadas com materiais ricos em hematita ($\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$); as pinturas amarelas continham goethita (αFeOOH); as pinturas pretas eram essencialmente compostas por carbono, presumivelmente de carvão vegetal (exceto a amostra PCI-03, que continha carbono juntamente com hematita), e a pintura cinza foi preparada com uma mistura de carbono e minerais aluminossilicatos. Os óxidos e oxidróxidos de ferro se apresentam como sendo de pequeno tamanho médio de partículas, elevada substituição isomórfica de diferentes cátions por ferro e baixa cristalinidade. Resultados relacionados às amostras de eflorescências salinas revelaram a ocorrência de chabazita ($\text{Ca}_2\text{Al}_4\text{Si}_8\text{O}_{24}\cdot 12\text{H}_2\text{O}$); partheita ($\text{Ca}_2\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{15}(\text{OH})_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$); taranakita ($\text{H}_6\text{K}_3\text{Al}_5(\text{PO}_4)_8\cdot 18\text{H}_2\text{O}$); newberita ($\text{MgHPO}_4\cdot 3\text{H}_2\text{O}$); caulinita ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$); brushita ($\text{CaPO}_3(\text{OH})\cdot 2\text{H}_2\text{O}$); gipsita ($\text{CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$); $\text{KAl}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$; sulfato de potássio e alumínio ($\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$); $\text{K}_2\text{SO}_4\cdot 7\text{KHSO}_4\cdot \text{H}_2\text{O}$ e $5\text{ZnO}\cdot \text{Al}_2\text{O}_3\cdot \text{ZnSO}_4\cdot 15\text{H}_2\text{O}$. Os pigmentos vermelhos continham predominantemente hematita, juntamente com quartzo, caulinita, ilita e $\text{KAl}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$, enquanto o pigmento amarelo continha goethita, com quartzo e caulinita. O pigmento branco era composto principalmente por ilita e quartzo.

ABSTRACT

The present experimental work was devoted to the chemical and mineralogical characterization of prehistoric rock paintings, of mineral pigments and of saline efflorescences from archaeological sites located in the states of Piauí, Bahia and Ceará, in Brazil, and in the Perito Moreno National Park, in Argentina. Samples were investigated in the laboratory by several analytical techniques, including (i) ^{57}Fe transmission and conversion electron Mössbauer spectroscopy; (ii) grazing incidence X-ray diffraction; (iii) energy dispersive spectroscopy; (iv) scanning electronic microscopy; (v) powder X-ray diffraction; (vi) energy dispersive X-ray fluorescence and (vii) Fourier-transform infrared spectroscopy. Results revealed that the red paintings were basically prepared with hematite ($\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$)-rich materials; the yellow paintings contained goethite (αFeOOH); the black paintings were essentially composed by carbon, presumably from charcoal (except the sample PCI-03, which was found to contain carbon together with hematite), and the gray painting was prepared with a mixture of carbon and aluminosilicate minerals. The iron oxides and oxyhydroxides appear as being of small particle sizes, high isomorphic substitution of different cations for iron and low crystallinity. Results related to saline efflorescence samples revealed the occurrence of chabazite ($\text{Ca}_2\text{Al}_4\text{Si}_8\text{O}_{24}\cdot 12\text{H}_2\text{O}$); partheite ($\text{Ca}_2\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{15}(\text{OH})_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$); taranakite ($\text{H}_6\text{K}_3\text{Al}_5(\text{PO}_4)_8\cdot 18\text{H}_2\text{O}$); newberyite ($\text{MgHPO}_4\cdot 3\text{H}_2\text{O}$); kaolinite ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$); brushite ($\text{CaPO}_3(\text{OH})\cdot 2\text{H}_2\text{O}$); gypsum ($\text{CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$); $\text{KAl}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$; potassium aluminum sulfate ($\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$); $\text{K}_2\text{SO}_4\cdot 7\text{KHSO}_4\cdot \text{H}_2\text{O}$ and $5\text{ZnO}\cdot \text{Al}_2\text{O}_3\cdot \text{ZnSO}_4\cdot 15\text{H}_2\text{O}$. The red pigments contained predominantly hematite, together with quartz, kaolinite, illite and $\text{KAl}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$, whereas the yellow pigment contained goethite, quartz and kaolinite. The white pigment was composed mainly by illite and quartz.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 –	Inscrições rupestres. Reproduzidas por J. B. Debret (1834) na obra <i>Voyage Pittoresque et Historique au Brésil</i> . À direita, detalhe do livro e imagem de J. B. Debret.	24
Figura 2 –	Página 46 do livro <i>Voyage Pittoresque et Historique au Brésil</i> , em que J. B. Debret descreve as inscrições rupestres, aqui, ilustradas na Figura 1.	25
Figura 3 –	Página 47 do livro <i>Voyage Pittoresque et Historique au Brésil</i> , em que J. B. Debret descreve as inscrições rupestres, aqui, ilustradas na Figura 1.	26
Figura 4 –	Inscrições rupestres do Talhado das Pinturas, registradas por José de Azevêdo Dantas em 1924 (atualmente este sítio arqueológico está catalogado no Instituto do Patrimônio Histórico e Artístico Nacional com o nome de Xiquexiquê I).	27
Figura 5 –	Mapa do Nordeste do Brasil, com destaque para as áreas de concentração de sítios arqueológicos.	34
Figura 6 –	Mapa da Argentina, com destaque para o Parque Nacional Perito Moreno.	35
Figura 7 –	Painéis de pinturas rupestres recobertas por raízes de plantas grimpanes, antes e após o trabalho de conservação. Arco do Covão, Caxingó, Piauí.	37
Figura 8 –	Vista parcial do abrigo e pinturas rupestres da Pedra do Cantagalo I, Piripiri, Piauí.	38
Figura 9 –	Gravuras rupestres da Pedra do Cantagalo I, Piripiri, Piauí. Abaixo: ocre vermelho e moedor, com vestígios de pigmento amarelo, dispersos no solo superficial do abrigo.	39
Figura 10 –	Pinturas rupestres do sítio Letreiro do Quinto, Pedro II, Piauí.	40
Figura 11 –	Vista parcial do sítio Pedra do Castelo, pintura rupestre e alguns detalhes internos, município de Castelo do Piauí.	42
Figura 12 –	Vista geral do abrigo, detalhes de pinturas rupestres e alguns problemas de conservação da Pedra da Gameleira, Castelo do Piauí.	43
Figura 13 –	Vista lateral do abrigo e detalhes de pintura rupestre do Letreiro da Estrada dos Picos II, Castelo do Piauí.	44
Figura 14 –	Pinturas rupestres do abrigo Letreiro da Estrada dos Picos I, Castelo do Piauí.	45
Figura 15 –	Vista geral do bloco rochoso e detalhes de pinturas rupestres da Pedra do Dinheiro, Castelo do Piauí.	46
Figura 16 –	Pinturas rupestres do sítio Letreiro do Ninho do Urubu, Castelo do Piauí.	47
Figura 17 –	Pinturas rupestres do sítio Salão dos Índios, Castelo do Piauí.	48
Figura 18 –	Pinturas rupestres da Toca do Estevo III ou da Onça, entorno do Parque Nacional Serra da Capivara, João Costa, Piauí.	49
Figura 19 –	Pinturas rupestres da Toca do Pinga da Escada, Parque Nacional Serra da Capivara, Brejo do Piauí.	50
Figura 20 –	Vista parcial do abrigo Toca do Enoque, com destaque para algumas pinturas rupestres. Parque Nacional Serra das Confusões, município de Guaribas, Piauí.	52
Figura 21 –	Vista geral do sepultamento coletivo do abrigo Toca do Enoque, Parque Nacional Serra das Confusões. Esqueletos 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 e 10.	53
Figura 22 –	Pinturas rupestres da Toca do Alto da Serra do Capim, Parque Nacional Serra das Confusões, município de Guaribas, Piauí.	54
Figura 23 –	Mapa do Piauí, com destaque para as áreas de concentração de sítios de registros rupestres.	55
Figura 24 –	Pinturas rupestres do sítio Poções, Gentio do Ouro, Bahia.	56

Figura 25 –	Pinturas rupestres do complexo Serra das Paridas, Lençóis, Bahia.	57
Figura 26 –	Vista geral do abrigo e detalhes das gravuras rupestres pintadas do Sítio Santa Fé, Crato, Ceará.	59
Figura 27 –	Vista geral do abrigo e detalhes das pinturas rupestres do Alero Gorra de Vasco, Parque Nacional Perito Moreno, Argentina.	60
Figura 28 –	Pinturas rupestres do Sítio Manantial Solis, Parque Nacional Perito Moreno, Argentina.	61
Figura 29 –	Cortes estratigráficos das amostras AC-1 e AC-2. Arco do Covão, Caxingó, Piauí.	70
Figura 30 –	Micrografias de MEV das amostras AC-1 (A-D), AC-2 (E-G), AC-3 (H) e AC-9 (I). Arco do Covão, Caxingó, Piauí.	71
Figura 31 –	Espectros EDS das amostras AC-1 (A), AC-2 (B), AC-3 (C e D), AC-6 (E) e AC-9 (F). Arco do Covão, Caxingó, Piauí.	72
Figura 32 –	Espectro Mössbauer da amostra AC-2, obtido a 298 K, e detalhe de pinturas rupestres do Arco do Covão, Caxingó, Piauí. H = Hematita.	73
Figura 33 –	Espectro eletrônico do complexo colorido obtido da reação de pintura rupestre vermelha com tiocianato em meio ácido e espectro do suporte rochoso, coletado nas mesmas condições, para comparação. Arco do Covão, Caxingó, Piauí.	74
Figura 34 –	Micrografias de MEV da amostra PCI-03. Pedra do Cantagalo I, Piripiri, Piauí.	76
Figura 35 –	Espectros EDS da amostra PCI-03. Pedra do Cantagalo I, Piripiri, Piauí.	76
Figura 36 –	A: Espectro eletrônico do complexo colorido obtido da reação da pintura rupestre com tiocianato em meio ácido e espectro do substrato rochoso, para comparação; B: Espectro Mössbauer (obtido por CEMS) da superfície pintada, coletado na temperatura ambiente. H = Hematita. Amostra PCI-03, Pedra do Cantagalo I, Piripiri, Piauí.	77
Figura 37 –	Difratogramas de raios X em incidência rasante da amostra PCI-03, superfície pintada e substrato rochoso. Detalhe do ponto de amostragem. H = hematita, $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$; C = carbono; Q = quartzo, SiO_2 ; B = brushita, $\text{CaPO}_3(\text{OH}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; G = gipsita, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; S = $\text{KAl}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$. Pedra do Cantagalo I, Piripiri, Piauí.	78
Figura 38 –	Espectros EDS da amostra PCI-04 (A e C) e do substrato rochoso (D). Detalhe do ponto de coleta (B). Pedra do Cantagalo I, Piripiri, Piauí.	79
Figura 39 –	Espectro Mössbauer (obtido por CEMS) da amostra PCI-04 à temperatura ambiente. Gt = goethita. Pedra do Cantagalo I, Piripiri, Piauí.	80
Figura 40 –	Micrografias de MEV da amostra PCI-05, Pedra do Cantagalo I, Piripiri, Piauí.	81
Figura 41 –	Espectros EDS da amostra PCI-05, Pedra do Cantagalo I, Piripiri, Piauí.	81
Figura 42 –	Espectro Mössbauer a 298 K e detalhe do ponto de coleta da amostra PCI-05, Pedra do Cantagalo I, Piripiri, Piauí.	82
Figura 43 –	Difratogramas de raios X em incidência rasante da amostra PCI-05, superfície pintada e substrato rochoso. H = hematita, $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$; Q = quartzo, SiO_2 ; B = brushita, $\text{CaPO}_3(\text{OH}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; G = gipsita, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; S = $\text{KAl}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$. Pedra do Cantagalo I, Piripiri, Piauí.	83
Figura 44 –	Espectros EDS da amostra PCI-06 (A, C e D) e detalhe do ponto de coleta (B). Pedra do Cantagalo I, Piripiri, Piauí.	84
Figura 45 –	Espectro eletrônico do complexo colorido obtido da reação da pintura rupestre com tiocianato em meio ácido. Amostra PCI-06, Pedra do Cantagalo I, Piripiri, Piauí.	84
Figura 46 –	Micrografias de MEV da amostra PCI-07, Pedra do Cantagalo I, Piripiri, Piauí.	85
Figura 47 –	Espectros EDS da amostra PCI-07 (A, C e D) e detalhe do ponto de coleta (B). Pedra do Cantagalo I, Piripiri, Piauí.	86
Figura 48 –	Micrografias de MEV da amostra PCI-08. Pedra do Cantagalo I, Piripiri, Piauí.	87

Figura 49 –	Espectros EDS da amostra PCI-08 (A, C e D) e detalhe do ponto de coleta (B). Pedra do Cantagalo I, Piripiri, Piauí.	88
Figura 50 –	Espectro Mössbauer da amostra PCI-08, coletado à temperatura ambiente, na geometria de transmissão. Pedra do Cantagalo I, Piripiri, Piauí.	88
Figura 51 –	Difratogramas de raios X em incidência rasante da amostra PCI-08, superfície pintada e substrato rochoso. H = hematita, $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$; Q = quartzo, SiO_2 ; G = gipsita, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; S = $\text{KAl}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$. Pedra do Cantagalo I, Piripiri, Piauí.	89
Figura 52 –	Micrografias de MEV da amostra PCI-09, Pedra do Cantagalo I, Piripiri, Piauí.	90
Figura 53 –	Difratograma de raios X do pó da amostra PCI-09 e detalhe do ponto de coleta da eflorescência salina. Q = quartzo, SiO_2 ; S = $\text{KAl}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$. Pedra do Cantagalo I, Piripiri, Piauí.	90
Figura 54 –	Espectro EDS da amostra PCI-09, Pedra do Cantagalo I, Piripiri, Piauí.	91
Figura 55 –	Mapas químicos para os elementos químicos Ca, S, Mg e Si. Amostra PCI-09, Pedra do Cantagalo I, Piripiri, Piauí.	55
Figura 56 –	Espectros EDS da amostra PCI-10, Pedra do Cantagalo I, Piripiri, Piauí.	93
Figura 57 –	Espectro eletrônico do complexo colorido obtido da reação da amostra PCI-10 com tiocianato em meio ácido. Pedra do Cantagalo I, Piripiri, Piauí.	93
Figura 58 –	Micrografias de MEV da amostra PCI-11, Pedra do Cantagalo I, Piripiri, Piauí.	94
Figura 59 –	Espectros EDS da amostra PCI-11 (A e C-F) e detalhe do ponto de coleta (B). Pedra do Cantagalo I, Piripiri, Piauí.	95
Figura 60 –	Espectro Mössbauer da amostra PCI-11, coletado à temperatura ambiente, na geometria de transmissão. Pedra do Cantagalo I, Piripiri, Piauí.	96
Figura 61 –	Espectros EDS da amostra PCI-14 e detalhe do ponto de coleta. Pedra do Cantagalo I, Piripiri, Piauí.	97
Figura 62 –	Difratogramas de raios X em incidência rasante da amostra PCI-14, superfície pintada e substrato rochoso. H = hematita, $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$; Q = quartzo, SiO_2 ; G = gipsita, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; S = $\text{KAl}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$. Pedra do Cantagalo I, Piripiri, Piauí.	98
Figura 63 –	Espectro Mössbauer da amostra PCI-14, coletado à temperatura ambiente, na geometria de transmissão. Pedra do Cantagalo I, Piripiri, Piauí.	98
Figura 64 –	Espectros EDS da amostra PCI-16 e detalhe do ponto de coleta. Pedra do Cantagalo I, Piripiri, Piauí.	99
Figura 65 –	Micrografias de MEV da amostra PCI-18, Pedra do Cantagalo I, Piripiri, Piauí.	100
Figura 66 –	Espectros EDS da amostra PCI-18, Pedra do Cantagalo I, Piripiri, Piauí.	101
Figura 67 –	Espectros Mössbauer da amostra PCI-18, coletados nas temperaturas de 298 K e 80 K, em geometria de transmissão. Detalhe do resíduo de pigmento no moedor <i>in situ</i> . Pedra do Cantagalo I, Piripiri, Piauí.	102
Figura 68 –	Micrografias de MEV da amostra PCI-20, Pedra do Cantagalo I, Piripiri, Piauí.	103
Figura 69 –	Espectro na região do infravermelho da amostra PCI-20 e detalhe do ocre vermelho <i>in situ</i> . Pedra do Cantagalo I, Piripiri, Piauí.	104
Figura 70 –	Espectros Mössbauer da amostra PCI-20, coletados nas temperaturas de 298 K e 20 K, em geometria de transmissão. Pedra do Cantagalo I, Piripiri, Piauí.	105
Figura 71 –	Difratograma de raios X do pó da amostra PCI-20. H = hematita, $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$; Q = quartzo, SiO_2 . Pedra do Cantagalo I, Piripiri, Piauí.	106
Figura 72 –	Micrografias de MEV da amostra LQ-04, Letreiro do Quinto, Pedro II, Piauí.	107
Figura 73 –	Espectro EDS da amostra LQ-04 e detalhe do ponto de coleta na pintura rupestre vermelho-escura (Munsell 2.5YR 5/4). Letreiro do Quinto, Pedro II, Piauí.	108

Figura 74 –	Espectro Mössbauer da amostra LQ-04, coletado na temperatura de 110 K, em geometria de transmissão. Letreiro do Quinto, Pedro II, Piauí.	108
Figura 75 –	Pintura rupestre da qual a amostra PC-2 (Munsell 5YR 5/8) foi coletada e respectivas micrografias de MEV. Pedra do Castelo, Castelo do Piauí.	110
Figura 76 –	Espectros EDS da amostra PC-2, Pedra do Castelo, Castelo do Piauí.	111
Figura 77 –	Micrografias de MEV da amostra PC-3, Pedra do Castelo, Castelo do Piauí.	111
Figura 78 –	Espectros EDS da amostra PC-3 e detalhe do ponto de coleta na pintura rupestre (Munsell 10R 3/2), Pedra do Castelo, Castelo do Piauí.	112
Figura 79 –	Micrografias de MEV da amostra PC-4, Pedra do Castelo, Castelo do Piauí.	113
Figura 80 –	Espectros EDS da amostra PC-4 e detalhe do ponto de coleta na pintura rupestre (Munsell 10R 2.5/2), Pedra do Castelo, Castelo do Piauí.	114
Figura 81 –	Difratogramas de raios X em incidência rasante da amostra PC-4, superfície pintada e substrato rochoso. H = hematita, $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$; Q = quartzo, SiO_2 ; G = gipsita, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Pedra do Castelo, Castelo do Piauí.	115
Figura 82 –	Espectro Mössbauer (obtido por CEMS) da amostra PC-4 à temperatura ambiente. Pedra do Castelo, Castelo do Piauí.	115
Figura 83 –	Espectro Mössbauer da amostra PC-4, coletado na temperatura de 110 K, em geometria de transmissão. H = hematita. Pedra do Castelo, Castelo do Piauí.	116
Figura 84 –	Difratograma de raios X do pó da amostra PC-9 e detalhe do ponto de coleta. Pedra do Castelo, Castelo do Piauí.	117
Figura 85 –	Micrografias de MEV da amostra PC-10, Pedra do Castelo, Castelo do Piauí.	117
Figura 86 –	Espectros EDS da amostra PC-10 (Munsell 2.5YR 4/8), Pedra do Castelo, Castelo do Piauí.	118
Figura 87 –	Micrografias de MEV da amostra PC-11, Pedra do Castelo, Castelo do Piauí.	119
Figura 88 –	Espectros EDS da amostra PC-11 e detalhe do ponto de coleta. Pedra do Castelo, Castelo do Piauí.	119
Figura 89 –	Difratograma de raios X do pó da amostra PC-12, Pedra do Castelo, Castelo do Piauí.	120
Figura 90 –	Difratograma de raios X do pó da amostra PC-13, Pedra do Castelo, Castelo do Piauí.	121
Figura 91 –	Micrografias de MEV da amostra PG-1, Pedra da Gameleira, Castelo do Piauí.	122
Figura 92 –	Espectros EDS da amostra PG-1 (Munsell 2.5YR 3/6) e detalhe do ponto de coleta. Pedra da Gameleira, Castelo do Piauí.	123
Figura 93 –	Difratogramas de raios X em incidência rasante da amostra PG-1, superfície pintada e substrato rochoso. H = hematita, $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$; Q = quartzo, SiO_2 ; S = $\text{KAl}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$. Pedra da Gameleira, Castelo do Piauí.	124
Figura 94 –	Espectro Mössbauer (obtido por CEMS) da amostra PG-1 à temperatura ambiente e perfil correspondente de distribuição de campo magnético hiperfino. Pedra da Gameleira, Castelo do Piauí.	125
Figura 95 –	Micrografias de MEV da amostra PG-3, Pedra da Gameleira, Castelo do Piauí.	126
Figura 96 –	Espectros EDS da amostra PG-3 (Munsell 2.5YR 3/2) e detalhe do ponto de coleta. Pedra da Gameleira, Castelo do Piauí.	127
Figura 97 –	Espectro Mössbauer da amostra PG-3, coletado na temperatura de 110 K, em geometria de transmissão. Pedra da Gameleira, Castelo do Piauí.	127
Figura 98 –	Espectro Mössbauer da amostra PG-4 (Munsell 2.5YR 4/6), à temperatura ambiente, em geometria de transmissão, e detalhe do ponto de coleta. Pedra da Gameleira, Castelo do Piauí.	128

Figura 99 –	Espectros EDS da amostra PG-5 (Munsell 10R 3/6) e detalhe do ponto de coleta. Pedra da Gameleira, Castelo do Piauí.	129
Figura 100 –	Espectro Mössbauer da amostra PG-5, à temperatura ambiente, em geometria de transmissão. Pedra da Gameleira, Castelo do Piauí.	130
Figura 101 –	Micrografias de MEV da eflorescência salina da amostra PG-6, Pedra da Gameleira, Castelo do Piauí.	131
Figura 102 –	Difratograma de raios X do pó da amostra PG-6 (Munsell 5YR 6/6) e detalhe do ponto de coleta. S = $\text{KAl}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$; Q = quartzo. Pedra da Gameleira, Castelo do Piauí.	131
Figura 103 –	Espectro Mössbauer da amostra LEP2-1 (Munsell 10YR 4/4), obtido na temperatura de 21 K, em geometria de transmissão. Detalhe do ponto de coleta. Letreiro da Estrada dos Picos II, Castelo do Piauí.	133
Figura 104 –	Espectro Mössbauer da amostra LEP2-2, obtido na temperatura de 21 K, em geometria de transmissão. Letreiro da Estrada dos Picos II, Castelo do Piauí.	134
Figura 105 –	Espectro Mössbauer da amostra LEP2-2 (Munsell 2.5YR 2.5/4), obtido na temperatura de 298 K, em geometria de retroespalhamento (CEMS). Detalhe do ponto de coleta. Letreiro da Estrada dos Picos II, Castelo do Piauí.	135
Figura 106 –	Espectro Mössbauer da amostra LEP2-3 (Munsell 2.5YR 3/4), obtido na temperatura de 298 K, em geometria de transmissão. Letreiro da Estrada dos Picos II, Castelo do Piauí.	136
Figura 107 –	Espectro EDS da amostra LEP2-4 e detalhe do ponto de coleta. Letreiro da Estrada dos Picos II, Castelo do Piauí.	136
Figura 108 –	Espectro Mössbauer da amostra LEP1-1 (Munsell 10YR 5/6), obtido na temperatura de 298 K, em geometria de transmissão. Letreiro da Estrada dos Picos I, Castelo do Piauí.	138
Figura 109 –	Ponto de coleta da amostra LNU-06 (Munsell 2.5YR 4/6) e respectiva imagem de aumento (50X) na lupa triocular. 1: tinta vermelho-escura; 2: eflorescência salina; 3: substrato rochoso. Letreiro do Ninho do Urubu, Castelo do Piauí.	140
Figura 110 –	Micrografias de MEV da amostra LNU-06, Letreiro do Ninho do Urubu, Castelo do Piauí.	141
Figura 111 –	Espectros EDS da amostra LNU-06, Letreiro do Ninho do Urubu, Castelo do Piauí.	141
Figura 112 –	Espectros Mössbauer da amostra LNU-06, obtidos nas temperaturas de 298 e 110 K, em geometria de transmissão. Letreiro do Ninho do Urubu, Castelo do Piauí.	142
Figura 113 –	Espectros EDS da amostra SI-04 (Munsell 2.5YR 4/4), Salão dos Índios, Castelo do Piauí.	143
Figura 114 –	Espectro Mössbauer da amostra SI-04, obtido na temperatura de 298 K, em geometria de transmissão. Salão dos Índios, Castelo do Piauí.	144
Figura 115 –	Amostra TE3-15 (Munsell 5YR 6/8). A: imagem de aumento (50X) na lupa triocular; B: corte estratigráfico. Toca do Estevo III, João Costa, Piauí.	145
Figura 116 –	Micrografias de MEV da amostra TE3-15, Toca do Estevo III, João Costa, Piauí.	146
Figura 117 –	Espectros Mössbauer da amostra TE3-15, obtidos nas temperaturas de 298 K, 110 K e 21 K, em geometria de transmissão. Toca do Estevo III, João Costa, Piauí.	147
Figura 118 –	Espectro na região do infravermelho da amostra TE3-15, Toca do Estevo III, João Costa, Piauí.	148
Figura 119 –	Micrografias de MEV da amostra TE3-17, Toca do Estevo III, João Costa, Piauí.	148
Figura 120 –	Difratograma de raios X dos pós da amostra TE3-17. 1 = $\text{Ca}_2\text{Al}_4\text{Si}_8\text{O}_{24} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$; 2 = $\text{Ca}_2\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{15}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; 3 = $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{KHSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$; 4 = $5\text{ZnO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{ZnSO}_4 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$. Toca do Estevo III, João Costa, Piauí.	149

Figura 121 –	Espectro Mössbauer da amostra TE3-VE a 298 K, coletado em geometria de transmissão. Toca do Estevo III, João Costa, Piauí.	150
Figura 122 –	Espectros EDS da amostra TE3-VM, Toca do Estevo III, João Costa, Piauí.	150
Figura 123 –	Micrografias de MEV da amostra TPE-VM, Toca do Pinga da Escada, Parque Nacional Serra da Capivara, Brejo do Piauí.	151
Figura 124 –	Espectros EDS da amostra TPE-VM, Toca do Pinga da Escada, Parque Nacional Serra da Capivara, Brejo do Piauí.	152
Figura 125 –	Espectro na região do infravermelho da amostra TPE-VM, Toca do Pinga da Escada, Parque Nacional Serra da Capivara, Brejo do Piauí.	152
Figura 126 –	Espectros Mössbauer das amostras TE-163092, TE-161629 e TE-161726, coletados na temperatura de 298 K e em geometria de transmissão. Toca do Enoque, Guaribas, Piauí.	153
Figura 127 –	Espectros Mössbauer da amostra TE-161730 nas temperaturas de 298 K e 80 K e perfis correspondentes de distribuição de campo magnético hiperfinos. Toca do Enoque, Guaribas, Piauí.	154
Figura 128 –	Espectros Mössbauer da amostra TE-161723 nas temperaturas de 298 K e 80 K e perfil correspondente de distribuição de campo magnético hiperfino para a medida a 80 K. Toca do Enoque, Guaribas, Piauí.	155
Figura 129 –	Espectros na região do infravermelho das amostras TE-163092, TE-161629, TE-161726 e TE-161730, Toca do Enoque, Guaribas, Piauí.	156
Figura 130 –	Espectro na região do infravermelho da amostra TE-161723, Toca do Enoque, Guaribas, Piauí.	156
Figura 131 –	Difratogramas de raios X do pó das amostras TE-161723 e TE-161730. H = hematita, $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$; Gt = goethita, αFeOOH ; Q = quartzo, SiO_2 ; Si = silício, Si. Toca do Enoque, Guaribas, Piauí.	157
Figura 132 –	Espectros Mössbauer da amostra TAC-ocre nas temperaturas de 298 K e 110 K. Toca do Alto da Serra do Capim, Guaribas, Piauí.	159
Figura 133 –	Espectro na região do infravermelho da amostra TAC-ocre, Toca do Alto da Serra do Capim, Guaribas, Piauí.	160
Figura 134 –	Difratograma de raios X do pó da amostra TAC-ocre. H = hematita, $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$; Q = quartzo, SiO_2 ; K = caulinita, $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$. Toca do Alto da Serra do Capim, Guaribas, Piauí.	160
Figura 135 –	Espectros EDS da amostra P-1, sítio Poções, Gentio do Ouro, Bahia.	161
Figura 136 –	Espectro eletrônico do complexo colorido obtido da reação da amostra P-1 com tiocianato em meio ácido e espectro do suporte rochoso, coletado nas mesmas condições, para comparação. Detalhe da amostra (Munsell 7.5YR 5/8) coletada. Sítio Poções, Gentio do Ouro, Bahia.	162
Figura 137 –	Espectros Mössbauer da amostra P-1, obtidos nas temperaturas de 298 K e 110 K, coletados em geometria de transmissão. H = hematita; Gt = goethita. Sítio Poções, Gentio do Ouro, Bahia.	163
Figura 138 –	Espectro na região do infravermelho da amostra P-1, sítio Poções, Gentio do Ouro, Bahia.	163
Figura 139 –	Espectro EDS da amostra SPI-1, Complexo Serra das Paridas I, Lençóis, Bahia.	164
Figura 140 –	Micrografias de MEV da amostra SPI-1, Complexo Serra das Paridas I, Lençóis, Bahia.	164
Figura 141 –	Espectro eletrônico do complexo colorido obtido da reação da amostra SPI-1 com tiocianato em meio ácido. Complexo Serra das Paridas I, Lençóis, Bahia.	165

Figura 142 –	Espectro EDS da amostra MB-1 mostrando a composição química elementar da pintura vermelha e expansão de escala (B), para verificação de elementos de baixo teor. Matão de Baixo, município de Palmeiras, Bahia.	166
Figura 143 –	Espectro EDS da amostra MB-1 mostrando a composição química elementar da pintura vermelha e expansão de escala (B), para verificação de elementos de baixo teor. Matão de Baixo, município de Palmeiras, Bahia.	166
Figura 144 –	Espectro eletrônico do complexo colorido obtido da reação da amostra MB-1 com tiocianato em meio ácido e espectro do suporte rochoso, coletado nas mesmas condições, para comparação. Detalhe da amostra (Munsell 2.5YR 4/8) coletada. Matão de Baixo, município de Palmeiras, Bahia.	167
Figura 145 –	Espectros EDS mostrando a composição química elementar do suporte rochoso (A) e de uma região da superfície contendo sal rico em sódio (B). Sítio Santa Fé, Crato, Ceará.	168
Figura 146 –	Espectros EDS da camada de tinta avermelhada da amostra SF-PVC. A: predominância do ferro em área de concentrados de material pictórico, mas ainda abrangendo a matriz suporte; B: composição química elementar em análise pontual de região de concentrados de tinta. Sítio Santa Fé, Crato, Ceará.	169
Figura 147 –	Micrografias de MEV da amostra SF-PVC, evidenciando as características morfológicas da superfície do arenito suporte (a e b) e a forma e tamanho das partículas de pigmento (c e d). Sítio Santa Fé, Crato, Ceará.	170
Figura 148 –	Difratograma de raios X do pó da amostra SF-SAL. Q = quartzo, SiO_2 ; K = caulinita, $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$. Sítio Santa Fé, Crato, Ceará.	171
Figura 149 –	Micrografias de MEV da amostra AGV-1, Alero Gorra de Vasco, Parque Nacional Perito Moreno, Argentina.	172
Figura 150 –	Espectros EDS da amostra AGV-1, Alero Gorra de Vasco, Parque Nacional Perito Moreno, Argentina.	172
Figura 151 –	Mapas químicos para os elementos C, O, Ca, S, Si e Al. Amostra AGV-1, Alero Gorra de Vasco, Parque Nacional Perito Moreno, Argentina.	173
Figura 152 –	Corte estratigráfico da amostra SMS-1, evidenciando a espessura do filme de pigmento vermelho. Sítio Manantial Solis, Parque Nacional Perito Moreno, Argentina.	174
Figura 153 –	Espectros Mössbauer da amostra SMS-1, obtidos nas temperaturas de 298 K e 110 K, coletados em geometria de transmissão. Sítio Manantial Solis, Parque Nacional Perito Moreno, Argentina.	176
Figura 154 –	Espectros Mössbauer da amostra OcreV nas temperaturas de 298 K e 110 K e perfis correspondentes de distribuição de campo magnético hiperfino.	178
Figura 155 –	Espectros Mössbauer da amostra OcreNAP nas temperaturas de 298 K e 110 K e perfis correspondentes de distribuição de campo magnético hiperfino.	179
Figura 156 –	Espectros Mössbauer da amostra OcreA nas temperaturas de 298 K e 110 K.	179
Figura 157 –	Espectros na região do infravermelho das amostras OcreV, OcreNAP e OcreA. Pigmentos minerais naturais, Piauí.	181
Figura 158 –	Difratogramas de raios X do pó das amostras OcreV, PigB, OcreNAP e OcreA. Pigmentos minerais naturais, Piauí. H = hematita, $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$; Q = quartzo, SiO_2 ; K = caulinita, $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$; Gt = goethita, αFeOOH ; I = ilita, $(\text{K}, \text{H}_3\text{O})\text{Al}_2\text{Si}_3\text{AlO}_{10}(\text{OH})_2$; S = $\text{KAl}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$.	182

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 –	Origem, código de identificação e breve descrição das amostras.	63
Tabela 2 –	Composição química elementar, determinada por EDXRF, expressa em proporção em massa, na forma do óxido do elemento correspondente. Pedra do Cantagalo I, Piripiri, Piauí.	75
Tabela 3 –	Parâmetros Mössbauer a 298 K. Amostra PCI-05, Pedra do Cantagalo I, Piripiri, Piauí.	82
Tabela 4 –	Parâmetros Mössbauer a 80 K. Amostra PCI-18, Pedra do Cantagalo I, Piripiri, Piauí.	103
Tabela 5 –	Composição química elementar, determinada por EDXRF, expressa em proporção em massa, na forma do óxido do elemento correspondente. Pedra do Castelo, Castelo do Piauí.	109
Tabela 6 –	Composição química elementar, determinada por EDXRF, expressa em proporção em massa, na forma do óxido do elemento correspondente. Pedra da Gameleira, Castelo do Piauí.	122
Tabela 7 –	Parâmetros Mössbauer a 298 K. Amostra PG-1, Pedra da Gameleira, Castelo do Piauí.	124
Tabela 8 –	Parâmetros Mössbauer a 110 K. Amostra PG-3, Pedra da Gameleira, Castelo do Piauí.	128
Tabela 9 –	Parâmetros Mössbauer a 298 K. Amostra PG-4, Pedra da Gameleira, Castelo do Piauí.	128
Tabela 10 –	Parâmetros Mössbauer a 298 K. Amostra PG-5, Pedra da Gameleira, Castelo do Piauí.	130
Tabela 11 –	Composição química elementar, determinada por EDXRF, expressa em proporção em massa, na forma do óxido do elemento correspondente. Letreiro da Estrada dos Picos II, Castelo do Piauí.	132
Tabela 12 –	Parâmetros Mössbauer a 21 K. Amostra LEP2-1, Letreiro da Estrada dos Picos II, Castelo do Piauí.	133
Tabela 13 –	Parâmetros Mössbauer a 21 K. Amostra LEP2-2, Letreiro da Estrada dos Picos II, Castelo do Piauí.	134
Tabela 14 –	Parâmetros Mössbauer a 298 K. Amostra LEP2-2, Letreiro da Estrada dos Picos II, Castelo do Piauí.	135
Tabela 15 –	Parâmetros Mössbauer a 298 K. Amostra LEP2-3, Letreiro da Estrada dos Picos II, Castelo do Piauí.	135
Tabela 16 –	Composição química elementar, determinada por EDXRF, expressa em proporção em massa, na forma do óxido do elemento correspondente. Letreiro da Estrada dos Picos I, Castelo do Piauí.	137
Tabela 17 –	Composição química elementar, determinada por EDXRF, expressa em proporção em massa, na forma do óxido do elemento correspondente. Pedra do Dinheiro, Castelo do Piauí.	139
Tabela 18 –	Composição química elementar da amostra LNU-06, determinada por EDXRF, expressa em proporção em massa, na forma do óxido do elemento correspondente. Letreiro do Ninho do Urubu, Castelo do Piauí.	140
Tabela 19 –	Parâmetros Mössbauer da amostra LNU-06, Letreiro do Ninho do Urubu, Castelo do Piauí.	143
Tabela 20 –	Parâmetros Mössbauer a 298 K. Amostra SI-04, Salão dos Índios, Castelo do Piauí.	144
Tabela 21 –	Composição química elementar, determinada por EDXRF, expressa em proporção em massa, na forma do óxido do elemento correspondente. Toca do Estevo III, João Costa, Piauí.	145
Tabela 22 –	Parâmetros Mössbauer da amostra TE3-15 a 21 K. Toca do Estevo III, João Costa, Piauí.	147
Tabela 23 –	Parâmetros Mössbauer da amostra TE-161730 a 298 K e 80 K. Toca do Enoque, Guaribas, Piauí.	154

Tabela 24 –	Parâmetros Mössbauer da amostra TE-161723 a 80 K. Toca do Enoque, Guaribas, Piauí.	155
Tabela 25 –	Composição química elementar da amostra TAC-ocre, determinada por EDXRF, expressa em proporção em massa, na forma do óxido do elemento correspondente. Toca do Alto da Serra do Capim, Guaribas, Piauí.	158
Tabela 26 –	Parâmetros Mössbauer da amostra TAC-ocre a 110 K. Toca do Alto da Serra do Capim, Guaribas, Piauí.	158
Tabela 27 –	Composição química elementar da amostra SF-SAL, determinada por EDXRF, expressa em proporção em massa, na forma do óxido do elemento correspondente. Sítio Santa Fé, Crato, Ceará.	171
Tabela 28 –	Composição química elementar da amostra SMS-1, determinada por EDXRF e CHN, expressa em proporção em massa, na forma do óxido do elemento correspondente. Sítio Manantial Solis, Parque Nacional Perito Moreno, Argentina.	175
Tabela 29 –	Parâmetros Mössbauer da amostra SMS-1 a 298 K e 110 K. Sítio Manantial Solis, Parque Nacional Perito Moreno, Argentina.	175
Tabela 30 –	Composição química elementar, determinada por EDXRF, expressa em proporção em massa, na forma do óxido do elemento correspondente. Pigmentos minerais naturais, Piauí.	177
Tabela 31 –	Parâmetros Mössbauer das amostras OcreV, OcreNAP e OcreA a 298 K e 110 K. Pigmentos minerais naturais, Piauí.	180

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	23
1.1	Patrimônio arqueológico do Piauí	24
1.2	Problemas de conservação de arte rupestre	27
1.3	Justificativas para a realização deste trabalho	29
1.4	A Arqueometria	30
2	OBJETIVO	33
3	SÍTIOS ARQUEOLÓGICOS INVESTIGADOS	34
3.1	No Piauí	36
3.1.1	Arco do Covão	36
3.1.2	Pedra do Cantagalo I	36
3.1.3	Letreiro do Quinto	39
3.1.4	Pedra do Castelo	41
3.1.5	Pedra da Gameleira	42
3.1.6	Letreiro da Estrada dos Picos II	44
3.1.7	Letreiro da Estrada dos Picos I	44
3.1.8	Pedra do Dinheiro	46
3.1.9	Letreiro do Ninho do Urubu	47
3.1.10	Salão dos Índios	48
3.1.11	Toca do Estevo III ou da Onça	49
3.1.12	Toca do Pinga da Escada	50
3.1.13	Toca do Enoque	51
3.1.14	Toca do Alto da Serra do Capim	53
3.2	Na Bahia	56
3.2.1	Poções	56
3.2.2	Complexo Serra das Paridas I	57

3.2.3	Matão de Baixo	58
3.3	No Ceará	58
3.3.1	Sítio Santa Fé	58
3.4	Na Argentina	60
3.4.1	Alero Gorra de Vasco	60
3.4.2	Sitio Manantial Solis	61
4	PARTE EXPERIMENTAL	62
4.1	Coleta e preparação das amostras	62
4.2	Os exames	62
4.2.1	Código Munsell de cores	62
4.2.2	Cortes estratigráficos	62
4.2.3	Lupa triocular	65
4.2.4	Microscópio digital portátil USB	65
4.3	As análises	65
4.3.1	Fluorescência de raios X por dispersão de energia (EDXRF)	65
4.3.2	Espectroscopia de energia dispersa (EDS)	65
4.3.3	Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	66
4.3.4	Espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)	66
4.3.5	Difração de raios X (DRX) do pó	66
4.3.6	Difração de raios X em incidência rasante (GIXRD)	67
4.3.7	Espectroscopia Mössbauer do ⁵⁷Fe em geometria de transmissão (MS)	67
4.3.8	Espectroscopia Mössbauer de elétrons de conversão (CEMS)	67
4.3.9	Magnetização de saturação (σ)	68
4.3.10	Reação com tiocianato	68

4.3.11	Espectroscopia de absorção molecular na região ultravioleta-visível (UV-Vis)	68
4.3.12	Análise elementar de carbono, hidrogênio e nitrogênio (CHN)	69
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	70
5.1	Arco do Covão	70
5.2	Pedra do Cantagalo I	74
5.2.1	PCI-03 (Pintura preta)	75
5.2.2	PCI-04 (Pintura amarela)	79
5.2.3	PCI-05 (Pintura vermelho-escura)	80
5.2.4	PCI-06 (Pintura alaranjada)	83
5.2.5	PCI-07 (Pintura cinza, com sobreposição de tinta vermelho-escura)	85
5.2.6	PCI-08 (Pintura rupestre na cor vinho)	86
5.2.7	PCI-09 (Eflorescência salina branca)	89
5.2.8	PCI-10 (Eflorescência salina sobrepondo pintura vinho)	91
5.2.9	PCI-11 (Pintura vermelho-médio, com resquícios de eflorescência salina)	94
5.2.10	PCI-14 (Pintura laranja)	96
5.2.11	PCI-16 (Eflorescência salina com resquícios de pintura vermelha)	99
5.2.12	PCI-18 (Moedor com vestígios de pigmento amarelo)	100
5.2.13	PCI-20 (Ocre vermelho)	103
5.3	Letreiro do Quinto	106
5.4	Pedra do Castelo	109
5.4.1	PC-2 (Pintura vermelho-alaranjada)	109
5.4.2	PC-3 (Pintura vermelho-amarronzada)	110

5.4.3	PC-4 (Pintura vermelho-escura)	113
5.4.4	PC-9 (Eflorescência salina branca)	116
5.4.5	PC-10 (Pintura vermelha)	116
5.4.6	PC-11 (Pintura preta preenchendo gravura)	118
5.4.7	PC-12 (Eflorescência salina)	120
5.4.8	PC-13 (Eflorescência salina)	120
5.5	Pedra da Gameleira	121
5.5.1	PG-1 (Pintura vermelho-clara)	121
5.5.2	PG-3 (Pintura preta)	126
5.5.3	PG-4 (Pintura vermelho-médio, com eflorescência salina)	128
5.5.4	PG-5 (Vestígio de pintura vermelho-escura)	129
5.5.5	PG-6 (Vestígio de pintura vermelho-clara sobre eflorescência salina)	130
5.6	Letreiro da Estrada dos Picos II	132
5.6.1	LEP2-1 (Pintura amarela)	132
5.6.2	LEP2-2 (Pintura vermelho-clara sobrepondo amarela)	133
5.6.3	LEP2-3 (Pintura vermelho-escura)	135
5.6.4	LEP2-4 (Eflorescência salina branca)	136
5.7	Letreiro da Estrada dos Picos I	137
5.8	Pedra do Dinheiro	138
5.9	Letreiro do Ninho do Urubu	139
5.10	Salão dos Índios	143
5.11	Toca do Estevo III ou da Onça	144
5.11.1	TE3-15 (Pintura vermelho-clara)	145
5.11.2	TE3-17 (Eflorescência salina branca)	148
5.11.3	TE3-VE (Pintura vermelho-escura)	149
5.11.4	TE3-VM (Pintura vermelho-médio)	149

5.12	Toca do Pinga da Escada	151
5.13	Toca do Enoque	153
5.14	Toca do Alto da Serra do Capim	158
5.15	Poções	161
5.16	Complexo Serra das Paridas I	164
5.17	Matão de Baixo	165
5.18	Sítio Santa Fé	167
5.19	Alero Gorra de Vasco	171
5.20	Sítio Manancial Solis	174
5.21	Pigmentos minerais naturais	176
6	CONSIDERAÇÕES FINAIS	183
7	PERSPECTIVAS FUTURAS	187
	REFERÊNCIAS	188
	APÊNDICE A – Relação de publicações de dados deste trabalho	196
	APÊNDICE B – Relação de publicações de trabalhos em parcerias	200
	APÊNDICE C – Relação dos parâmetros hyperfinos Mössbauer	202
	ANEXO A – Artigos publicados	205

1 INTRODUÇÃO

Arte rupestre, registro rupestre, inscrição rupestre ou ainda grafismo rupestre é toda expressão gráfica, gravada ou pintada, realizada em superfícies rochosas – especialmente em abrigos (paredes, tetos e/ou assoalhos) ou paredões, embora também seja encontrada em grutas, blocos isolados, bem como em lajedos a céu aberto.

Os primeiros relatos sobre as inscrições rupestres no Brasil misturam dados científicos e fantasias sobre civilizações perdidas (tanto vestígios de cultura material quanto grafismos rupestres eram frequentemente atribuídos a fenícios, gregos e vikings) (MARTIN, 2008).

Os motivos gravados e pintados em superfícies rochosas foram mencionados por cronistas e viajantes desde o século XVI, sendo possível assinalar o Capitão-mor da Paraíba, Feliciano Coelho de Carvalho (1598), Pe. João de Sotto Mayor (manuscrito em 1656 e publicado em 1914), Jean Baptiste Debret (1834; Figuras 1, 2 e 3), John C. Branner (escrito em 1876 e publicado no Brasil em 1903) e Tristão de Alencar Araripe (1886) como alguns dos primeiros a descreverem e reproduzirem em desenho os grafismos rupestres existentes em solo brasileiro.

Ainda nessa etapa “pré-científica”, devem-se reconhecer os trabalhos minuciosos do autodidata José de Azevêdo Dantas, os quais podem ser apreciados no manuscrito *Indícios de uma Civilização Antiquíssima* (DANTAS, 1924-7; Figura 4). Ele é considerado pioneiro das pesquisas arqueológicas sobre inscrições rupestres no Nordeste brasileiro, pois descreveu fielmente as pinturas e gravuras rupestres do sertão do Rio Grande do Norte e da Paraíba.

As pesquisas mais sistemáticas ocorreram apenas após os anos de 1950 e concentram-se em algumas áreas pontuais, a saber: inicialmente, em algumas regiões relativamente isoladas do território baiano e, posteriormente, nas áreas de Central e de Sobradinho; no sudeste piauiense; no Seridó potiguar; no Vale do Catimbau, em Pernambuco; e no Cariri cearense (MARTIN, 2008).

Pela diversidade dos vestígios encontrados, elevado número de sítios arqueológicos, e reconhecida importância que exerce atualmente para a arqueologia das Américas, optou-se, neste trabalho, por uma descrição mais detalhada sobre o patrimônio arqueológico do Piauí.

PLANCHE 30.

Inscription gravée par les Sauvages

SUR UN ROCHER DA SERRA DO ANASTABIA.

N° 1. — Nul doute que les sauvages *tupiques*, possédant une langue dont les ingénieuses combinaisons peuvent rendre jusqu'aux plus petits détails de leur pensée, n'aient naturellement cherché à en reproduire l'expression, d'une manière intelligible et durable, par des signes ou des figures hiéroglyphiques.

Ce sera donc avec l'intelligence de ces combinaisons que nous essaierons aujourd'hui de traduire le sens de l'inscription dessinée ici, pour nous convaincre de la vérité de l'interprétation accréditée dans le pays.

On suppose qu'elle renferme la description d'une bataille qui aurait commencé la nuit ou au clair de la lune (*), *taroute-tou* (soleil de la nuit). Cet astre est figuré par un soleil rayonnant placé au-dessus de deux étoiles; ensuite la masse carrée, formée par la réunion de beaucoup de petits points, devrait représenter une grande réunion de guerriers combattant ou une grande mêlée; les autres lignes (**) qui suivent rendraient compte du nombre des prisonniers faits à la suite de l'action; ce qui mène jusqu'au jour, indiqué par un soleil placé au-dessus de plusieurs gros points, qui figureraient une réunion de chefs ou conseil de guerre, réunion que nous avons citée dans leurs usages; suit encore l'indication du nombre des prisonniers qui précède un grand combat donné vers le milieu de la journée, à la suite duquel se trouve tracée la dernière réunion des chefs ou capitulation; la journée guerrière se termine par l'énumération des derniers prisonniers faits pendant cette guerre qui, en résumé, a duré une nuit et un jour, ce qui coïncide parfaitement avec leur tactique militaire.

Je suis donc très-porté à croire que cette tradition est une des plus probables de toutes celles accréditées au Brésil.

N° 2. — J'ai dessiné la situation pittoresque de ce rocher, que je considère comme l'emplacement du champ de bataille, sur lequel les sauvages ont érigé ce monument authentique, au souvenir d'une victoire assez glorieuse pour être transmise à leurs descendants.

SCULPTURES EN CREUX EXÉCUTÉES PAR LES SAUVAGES.

N° 3. — La proportion du dessin ne me permettant pas de retracer la réunion pittoresque des deux parties de rocher sur lesquelles ces sculptures sont exécutées en creux, j'ai choisi uniquement la partie verticale pour donner les détails plus grands et plus intelligibles; l'autre, horizontale, et sur laquelle on marche, fait partie du même bloc, et se trouve située tout au pied du fragment représenté ici: les sculptures qui s'y trouvent sont absolument semblables, pour le caractère, à celles que je reproduis.

Ce monument, témoignage de la propension innée *des indigènes* pour la culture des beaux-arts, est situé à peu de distance des bords du *Rio Yapurà* dans la province du *Parà*,

(*) Voir la fin du texte placé au commencement de ce volume.

(**) Le guerrier *botocoulo* qui a ramené des prisonniers de guerre, en indique le nombre par des entailles qu'il se fait sur les bras ou sur les cuisses, afin d'en propager le souvenir par ces cicatrices.

habitée par les *sauvages* dont on admire, en effet, les parures en plumes d'une perfection achevée.

Et qui ne reconnaîtrait pas l'œuvre d'une intelligence bien fine, quoique toute barbare, dans le tracé de plusieurs figures humaines, variées d'attitudes, et dans la configuration de quelques têtes, composées de détails insignifiants par eux-mêmes, il est vrai, mais qui rappellent cependant, par des lignes parallèles, l'ensemble d'un visage tatoué et autres figures couronnées de plumes disposées en rayons? des enroulements irréguliers, sans contredit, dans leurs détails, expriment la volonté du parallélisme répété dans les ornements arabesques. Mille autres bizarreries, enfin, imaginées par un cerveau capable de rendre une inspiration par une traduction linéaire sans le secours d'une servile imitation, ne sont-elles pas le cachet du génie pittoresque?

La planche 27^e donne l'exemple d'une imitation en relief qui vient à l'appui de l'assertion que j'avance en faveur du génie de ces *artistes sauvages*.

Figura 3 – Página 47 do livro *Voyage Pittoresque et Historique au Brésil*, em que J. B. Debret descreve as inscrições rupestres, aqui, ilustradas na Figura 1.

As escavações realizadas na Área Arqueológica de São Raimundo Nonato têm fornecido uma variedade de vestígios, os quais estão sendo estudados na medida em que os recursos financeiros possibilitam tais investigações, e isso tem permitido avanços significativos em várias áreas do conhecimento, como na paleontologia (GUÉRIN *et al.*, 1996; FAURE; GUÉRIN; PARENTI, 1999; GUÉRIN; FAURE, 1999, 2004a, 2004b, 2009), além de descobertas surpreendentes como o esqueleto do Sítio Toca dos Coqueiros (LESSA; GUIDON, 2002; HUBBE *et al.*, 2007) e os restos humanos da Toca do Enoque (GUIDON; LUZ, 2009; FAURE; GUÉRIN; LUZ, 2011), da Toca da Santa (KINOSHITA *et al.*, 2008) e da Toca do Gordo do Garrincho (PEYRE *et al.*, 1998; PEYRE; GRANAT; GUIDON, 2009). A seqüência cronológica muito bem estabelecida com datações carbono 14 (GUIDON; DELIBRIAS, 1986; PARENTI, 1996; SANTOS *et al.*, 2003), associada a uma diversidade de outros fatores como o aparecimento da cerâmica por volta de 8.900 anos e o polimento da pedra há 9.200 anos (GUIDON; PESSIS, 1993), tem instigado a elaboração de rotas alternativas viáveis capazes de explicar o povoamento recuado do Continente Americano (GUIDON *et al.*, 2002; VALLADAS *et al.*, 2003; GUIDON, 2008).

Nos abrigos sob rocha do sudeste piauiense já foi possível determinar que a prática de realização das pinturas rupestres era uma atividade humana frequente há pelo menos 30.000 anos antes do presente (GUIDON *et al.*, 2002, 2009; WATANABE *et al.*, 2003; PESSIS; GUIDON, 2009).



Figura 4 – Inscrições rupestres do Talhado das Pinturas, registradas por José de Azevêdo Dantas em 1924 (atualmente este sítio arqueológico está catalogado no Instituto do Patrimônio Histórico e Artístico Nacional com o nome de Xiquexique I).

1.2 Problemas de conservação de arte rupestre

A beleza e autenticidade das pinturas e gravuras rupestres estão sujeitas a vários problemas de conservação, tanto naturais (ações causadas pela água, agentes biológicos e fatores mecânicos) quanto antrópicos (turismo, vandalismo, poluição, entre outros) (BRUNET; VIDAL; VOUVÉ, 1985; LAGE; BORGES, 2003a, 2003b; LAGE; BORGES;

ROCHA JÚNIOR, 2004/2005; FIGUEIREDO; PUCCIONI, 2006; DEACON, 2006; LAGE; CAVALCANTE; GONÇALVES, 2007). A rocha suporte, em processo natural de degradação, está exposta à ação de chuvas, vento, sol, dentre outros fatores químicos, erosivos e climáticos, que provocam o aparecimento de eflorescências salinas (depósitos minerais) e recobrem as pinturas ou arrastam partículas dos pigmentos, além de ninhos de vespas, galerias de cupins e dejetos de animais.

As ações química e mecânica da água nos sítios de arte rupestre está relacionada a vários mecanismos de destruição. Isoladamente, a umidade em excesso é responsável por diversas anomalias estéticas (aparecimento de manchas e/ou formação de gotas à superfície) e a sua presença nos poros da estrutura rochosa pode resultar em diferentes formas de destruição, especialmente se ocorrerem ciclos de molhagem-secagem. No entanto, a ação da água tem maior relevância quando dissolve e transporta substâncias, como sais solúveis e higroscópicos, que vão intensificar o efeito destrutivo (SOUSA; PEREIRA; BRITO, 2005).

O superaquecimento da rocha, muito comum no Nordeste brasileiro, é acompanhado por aumento de pressão da água presente no interior de seus poros. As pressões exercidas sobre as paredes dos poros podem originar fendas ou mesmo destacamentos de fragmentos/blocos da rocha (desplacamentos).

As águas puras, provenientes de fenômenos de condensação atmosférica e as águas pluviais, contêm pouca ou nenhuma impureza (principalmente sais dissolvidos) o que as torna muito reativas. Quando essas águas entram em contacto com os solos superficiais ou suportes rochosos e se infiltram através da estrutura porosa desses, diversos compostos são dissolvidos e arrastados e mesmo alguns insolúveis são mecanicamente carregados pela força das águas.

O efeito indesejável do ponto de vista estético é que frequentemente os compostos dissolvidos e/ou arrastados pela força das águas cristalizam-se e/ou se depositam sobre as inscrições rupestres, em camadas de eflorescências salinas, as quais impedem a perfeita visualização dos registros gráficos ou, dependendo da espessura da camada de depósito salino, podem deixar as pinturas completamente invisíveis. Quando a cristalização de sais oriundos do interior do suporte rochoso ocorre em regiões imediatamente anteriores à película superficial externa, verifica-se o fenômeno de escamação, que consiste no desprendimento ou no esfacelamento da fina película protetora externa. Infelizmente, em muitos casos a escamação ocorre em áreas com pinturas rupestres.

O metabolismo de alguns seres vivos que colonizam os sítios de arte rupestre e as fezes das aves e outros animais podem também constituir uma fonte de sais.

Observa-se, ainda, com frequência, a ocorrência de manchas escuras (depósitos de fuligem) oriundas, quase sempre, de queimadas no entorno dos suportes pintados ou gravados, bem como de líquens (manchas de cores variadas, em decorrência da associação simbiótica de fungos e algas ou cianobactérias), associados com a presença de umidade.

Plantas grimpantes presas às rochas também se constituem em grave problema de conservação, pois suas raízes abrem fissuras, ou preenchem aquelas já existentes no suporte, levando ao alargamento das mesmas e conseqüentemente causando deslocamentos, além de criarem um microclima favorável à proliferação de microorganismos, bem como podendo avançar sobre os painéis, recobrando assim as pinturas pré-históricas.

1.3 Justificativas para a realização deste trabalho

Os sítios arqueológicos são patrimônio cultural único, pois têm, dependendo de suas características específicas, valor universal excepcional dos pontos de vista científico, histórico, estético, etnológico ou antropológico.

É justo, portanto, que a população tenha acesso a esse bem cultural. Contudo, as ações antrópicas, associadas à degradação natural, ao intemperismo e aos diversos depósitos de alteração¹ podem levar rapidamente ao completo desaparecimento dos sítios. Dessa forma, um estudo multidisciplinar, preferencialmente anterior à abertura para visitação pública, faz-se necessário, pois os sítios arqueológicos, mais do que locais de concentração de vestígios, são testemunhos do desenvolvimento cultural da humanidade e conseqüentemente da evolução das tecnologias, tanto as de sobrevivência como as ligadas à vida espiritual.

A crescente procura pelo turismo arqueológico exige um certo apressamento desses estudos, pois, além do aceleração das ações antrópicas, que destróem os testemunhos, como já relatado, há a carência de dados científicos sobre os vestígios contidos nos sítios pré-históricos, já que os visitantes mostram-se sempre muito interessados em informações sobre os grupos humanos antigos.

Apesar do rico acervo arqueológico existente em solo brasileiro, a literatura especializada pontua poucos trabalhos de investigação dedicados a pinturas rupestres, pigmentos pré-históricos e depósitos de alteração, de forma que a maioria dos sítios ainda aguarda uma intervenção, sobretudo com técnicas analíticas instrumentais modernas de grande sensibilidade.

¹ Depósito de alteração é todo problema de conservação de arte rupestre que impede a perfeita visualização de um painel gráfico e/ou de uma inscrição rupestre.

Neste trabalho, buscou-se aprofundar o potencial das técnicas químico-analíticas convencionalmente já utilizadas e se expandiu, na medida do possível, as investigações para outros meios instrumentais de análise.

Uma prospecção na literatura apontou, por exemplo, a quase inexistência do uso da espectroscopia Mössbauer na análise de pinturas rupestres, exceto pelos trabalhos de Costa, Cruz Souza e Jesus Filho (1991), com um espectrômetro Mössbauer em geometria de transmissão, e de Klingelhöfer *et al.* (2002), usando um espectrômetro Mössbauer miniaturizado (MIMOS II) em geometria de espalhamento de raios gama.

A idéia desafiadora, dada a elevada complexidade dos materiais arqueológicos, foi um maior exercício experimental na análise de pinturas rupestres, pigmentos minerais pré-históricos e eflorescências salinas, visando, além de caracterizá-los, auxiliar especialmente nos trabalhos de conservação dos registros rupestres.

1.4 A Arqueometria

O termo Arqueometria foi proposto em 1958 por Christopher Hawkes (TITE, 2004; POLLARD *et al.*, 2007), em Oxford, e foi usado de forma substancialmente genérica, embora desde o início estivesse mais vinculado ao uso de medidas físicas na análise de materiais arqueológicos. O surgimento desse termo ocorreu em um período em que a Arqueologia passava por uma série de transformações e que pode ser seguramente chamado de “ditadura da comprovação experimental”, o que tem perdurado até o presente.

Atualmente, Arqueometria refere-se à aplicação de técnicas de exames e de análises científicas na investigação em Arqueologia, mais especificamente nas caracterizações química e mineralógica dos mais diversos materiais e registros arqueológicos, usando as ciências da natureza (em especial química e física), ainda que também sejam observadas importantes contribuições pelo uso de outros ramos do conhecimento, como biologia e, com o advento da informática, pelo emprego de ferramentas matemáticas e tratamentos estatísticos, entre outros. É uma área multi e interdisciplinar, que tem como principal objetivo a investigação da tecnologia, composição, proveniência, cronologia e estrutura de materiais antigos, aspectos que são de fundamental importância para a ciência da conservação (SCOTT; MEYERS, 1992; WAGNER; KYEK, 2004; FELICÍSSIMO *et al.*, 2004; BINTLIFF, 2004, 2006; POLLARD *et al.*, 2007; APPOLONI; PARREIRA, 2007; SANTOS *et al.*, 2007; BONA *et al.*, 2007; TOYOTA *et al.*, 2008).

As pesquisas brasileiras que se dedicam à investigação de materiais arqueológicos têm focado mais na análise de obras de arte e na arquitetura colonial. Os vestígios pré-históricos mais abordados são os fragmentos cerâmicos. Entre os trabalhos especificamente voltados para a caracterização química e mineralógica de pinturas rupestres, pigmentos minerais naturais e eflorescências salinas, alguns podem ser assinalados:

i) no Piauí

As pesquisas arqueométricas tiveram início com o doutoramento de Maria Conceição Soares Meneses Lage, que analisou pinturas rupestres, pigmentos minerais naturais e depósitos de alteração do sudeste piauiense (LAGE, 1990, 1996, 1999) e, desde então, vem orientando alunos com essa abordagem, contemplando também a investigação de outros vestígios de atividade humana antiga. Na análise de arte rupestre do Piauí ainda é possível listar Emanuel Martins de Sousa (2002), que investigou a composição das pinturas do Parque Nacional de Sete Cidades; Mishell Santos Ibiapina (2007), que se dedicou às pinturas rupestres da Toca do Joel; Luis Carlos Duarte Cavalcante (2008), que analisou pinturas rupestres e depósitos de alteração de sítios do sudeste e centro-norte do estado; Maria Cleidiane Pinheiro de Souza (2009), que abordou os sítios Pedra Furada dos Picos e Letreiro do Ninho do Urubu, situados em Castelo do Piauí; Tetisuelma Leal Alves (2010), que investigou dois sítios de registros rupestres do município de Pedro II; Livia Martins dos Santos (2010), que analisou o sítio Salão dos Índios, também de Castelo do Piauí; Asfora *et al.* (2010), que analisaram registros rupestres de cinco sítios do sudeste piauiense; Cavalcante *et al.* (2007), que investigaram as eflorescências salinas dos sítios Toca do Boqueirão da Pedra Furada e Toca do Fundo do Baixão da Pedra Furada.

ii) no Rio Grande do Norte

Ana Catarina Peregrino Torres Ramos (1995) investigou os pigmentos do sítio Pedra do Alexandre, de Carnaúba dos Dantas.

iii) no Ceará

Marcélia Marques (2002) analisou sítios do sertão central do Ceará.

iv) em Pernambuco

Laiane de Moura Fontes (2010) trabalhou com sítios pernambucanos do Vale do Catimbau.

v) em Minas Gerais

Em Minas Gerais pode-se assinalar o trabalho de Costa, Cruz Souza e Jesus Filho (1991), que analisaram amostras de pinturas rupestres de um sítio situado a aproximadamente 100 km de Belo Horizonte; Helena David de Oliveira Castello Branco (2001), que investigou os materiais das pinturas e das degradações do Abrigo Norte do Janelão; Klingelhöfer *et al.* (1999, 2002), que analisaram *in situ* as pinturas rupestres do sítio Santana do Riacho, na Serra do Cipó; Francisco Nascimento Lopes (2005), que investigou pinturas rupestres e depósitos de alteração do Abrigo Norte do Janelão, no Vale do Peruaçu; Pinheiro, Cruz Souza e Yoshida (2007), que analisaram camadas de oxalato de cálcio nos abrigos Malhador, Janelão e Toca Vermelha; Pinheiro, Yoshida e Cruz Souza (2010), que investigaram crostas de origem biológica dos sítios Malhador, Janelão e Toca Vermelha, no Vale do Rio Peruaçu; Faria e colaboradores (2011), que se dedicaram à análise das pinturas rupestres e produtos de degradação microbiológica do Abrigo do Janelão.

vi) no Paraná

Recentemente, Appoloni e colaboradores (2010) realizaram análises *in situ* das pinturas rupestres do sítio Jaguariaíva 1.

2 OBJETIVO

O objetivo primordial deste trabalho foi realizar a caracterização químico-mineralógica detalhada de pinturas rupestres pré-históricas, pigmentos minerais naturais e eflorescências salinas de sítios arqueológicos do Nordeste do Brasil e do Parque Nacional Perito Moreno, da Argentina.

Para tanto, a utilização de técnicas analíticas não-convencionais, na busca de informações mais consistentes e aprofundadas sobre as peculiaridades das amostras investigadas, foi de fundamental importância. Nesse aspecto priorizou-se o uso da espectroscopia Mössbauer do ^{57}Fe , nas geometrias de transmissão e de retroespalhamento (nomeadamente, espectroscopia Mössbauer de elétrons de conversão), e da difração de raios X em incidência rasante.

3 SÍTIOS ARQUEOLÓGICOS INVESTIGADOS

Os sítios arqueológicos investigados neste trabalho estão localizados nos estados do Piauí, da Bahia e do Ceará, portanto no Nordeste do Brasil (Figura 5), havendo ainda dois sítios situados no Parque Nacional Perito Moreno, sul da Argentina (Figura 6).

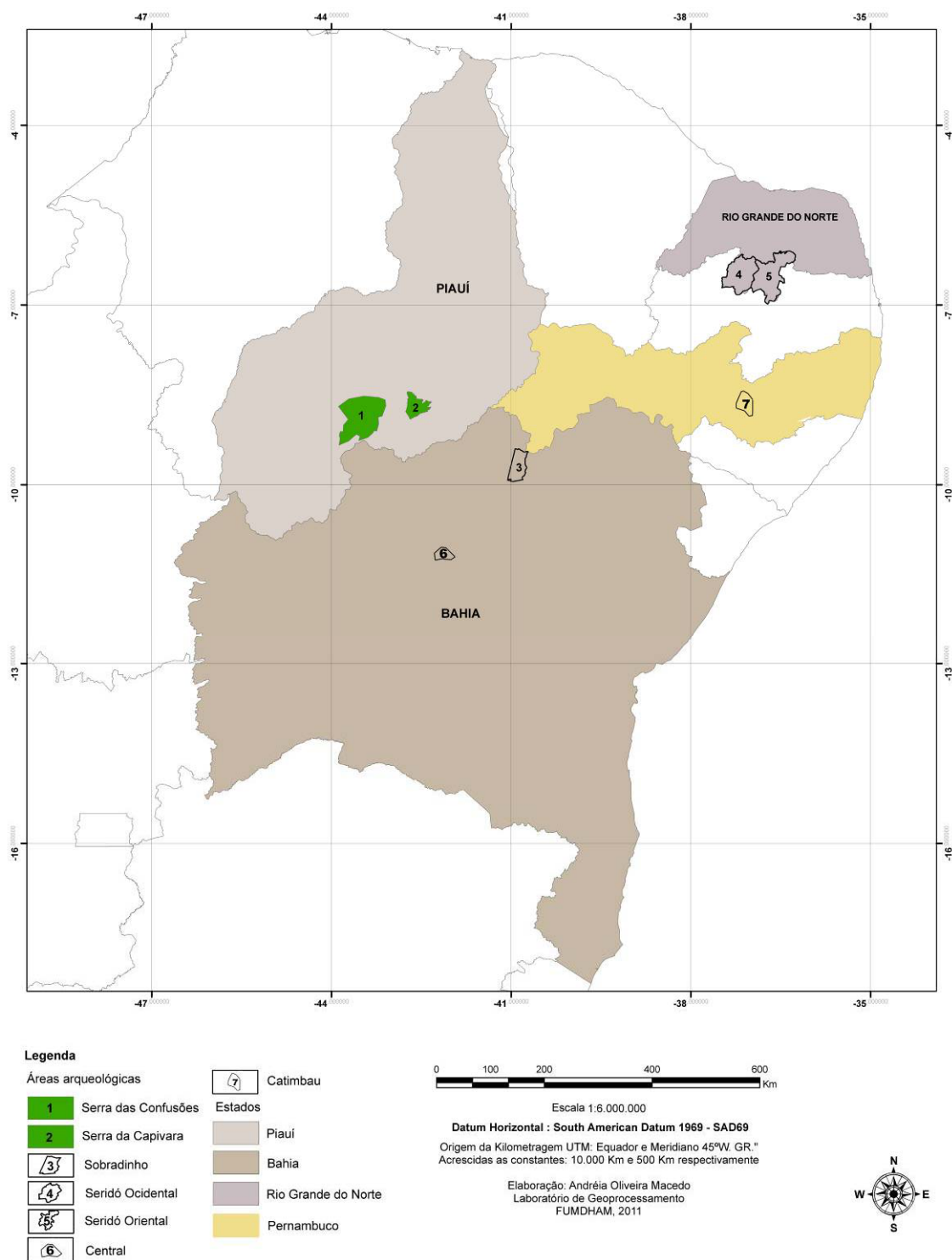


Figura 5 – Mapa do Nordeste do Brasil, com destaque para as áreas de concentração de sítios arqueológicos.
FONTE: Fundação Museu do Homem Americano (FUMDHAM), 2011.

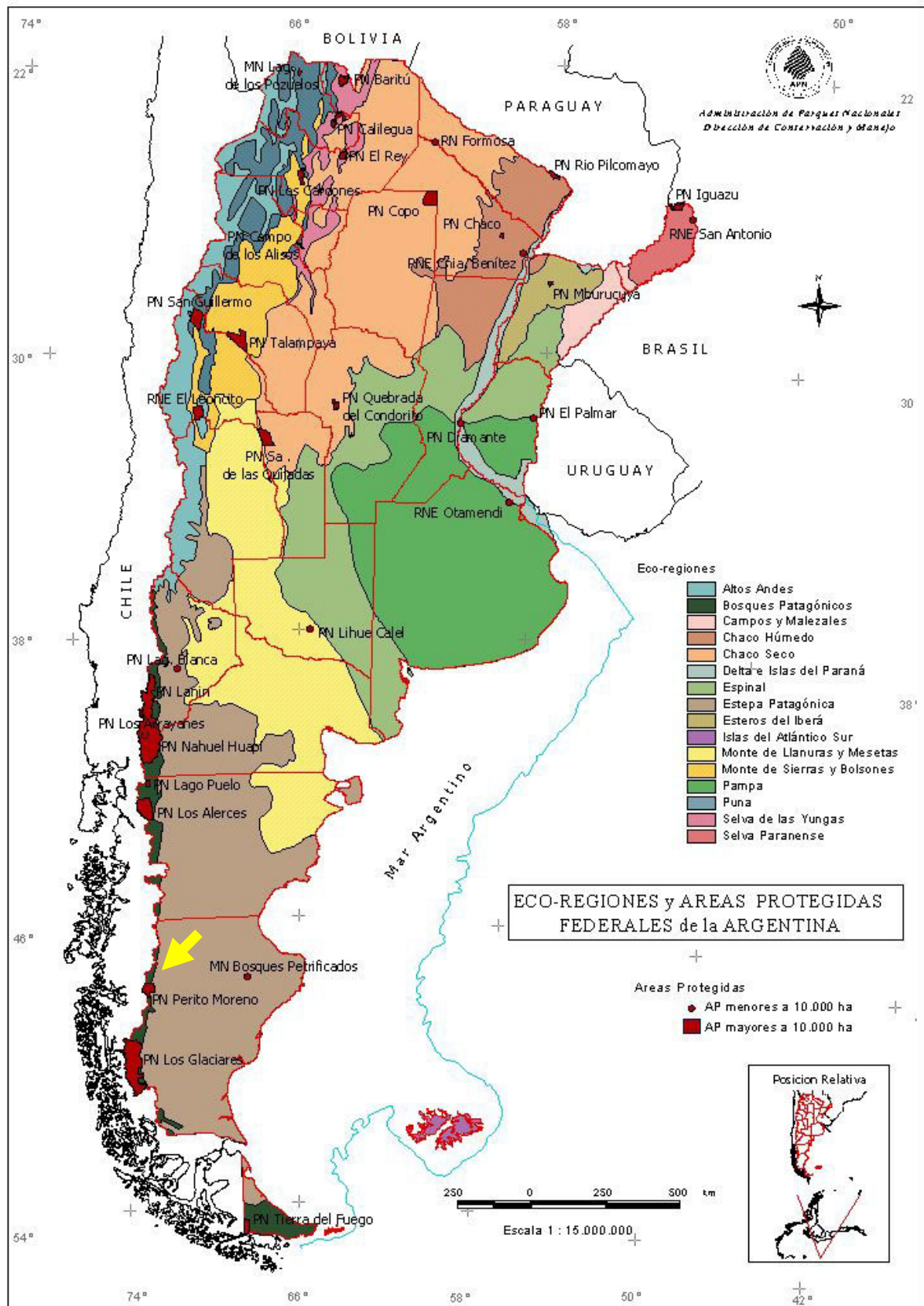


Figura 6 – Mapa da Argentina, com destaque para o Parque Nacional Perito Moreno.
 FONTE: Cortesia de Lorena Ferraro.

3.1 No Piauí

3.1.1 Arco do Covão

O Arco do Covão (coordenadas geográficas 3°25'18" S e 41°45'01" W) situa-se na Serra do Morcego, município de Caxingó, e é um dos maiores, mais belos e importantes sítios do Centro-Norte do Piauí, com cerca de 1000 pinturas rupestres pré-históricas. Circundado por uma densa vegetação de palmeiras e um pequeno córrego que as permeia, o ambiente do sítio transmite ao visitante uma sensação de paz e o transporta ao passado. Um extenso arco rochoso completa o cenário representado pelo grande quadro artístico em que se transformou o paredão lateral, pontilhado de grafismos em vermelho, às vezes combinado com o amarelo, no qual o homem pré-histórico expressou, com desenvoltura, suas habilidades artísticas, sua cultura, seus sentimentos e os saberes de seu tempo.

Acredita-se que os autores das pinturas faziam incursões ao litoral, pois deixaram marcado na pedra o indício de que o conheciam: uma representação de lagosta, único exemplar do gênero nas pinturas pré-históricas na área. O emaranhado das formas sugere que o local tenha sido freqüentado por diferentes populações, em períodos sucessivos, aumentando assim a importância do mesmo para os estudos da pré-história.

O arenito suporte se encontra em acelerado processo de degradação natural, somando-se aos demais problemas de conservação dos registros gráficos, tais como galerias de cupins, ninhos de vespas e eflorescências salinas. Quando o Arco do Covão foi descoberto, em 1986, apresentava uma densa cortina de plantas grimpantes (Figura 7), tais como *Ficus* sp (Moraceae), *Philodendron* sp (Araceae) e *Begonia* sp (Begoniaceae), recobrando a maior parte dos painéis pré-históricos. Como consequência, um trabalho de limpeza foi realizado, entre 1997 e 1998, objetivando a retirada das raízes que avançavam gradativamente e já cobriam cerca de 90% das pinturas (LAGE; SANTOS; NASCIMENTO, 1999).

3.1.2 Pedra do Cantagalo I

A Pedra do Cantagalo I é um abrigo sob rocha arenítica em avançado estado de degradação natural, apresentando, nas paredes abrigadas, uma extensa mancha gráfica de 80 m e 30 cm, disposta no plano Sul-Norte, com abertura voltada para o Leste, situando-se nas coordenadas geográficas 4°25'07,7" S e 41°40'20,2" W, a 232 m em relação ao nível

médio do mar, na área rural do município de Piripiri. O ambiente do entorno é caracterizado por uma vegetação típica de cerrado, com intrusões de caatinga. A principal característica do abrigo é a presença de pinturas rupestres e gravuras, formando uma excepcional coleção de mais de 1.900 pinturas rupestres de exuberante beleza e grande impacto visual, apresentando grande ocorrência de sobreposição das inscrições e recorrência dos motivos pintados (CAVALCANTE; RODRIGUES, 2010).



Figura 7 – Painéis de pinturas rupestres recobertas por raízes de plantas grimpantes, antes e após o trabalho de conservação. Arco do Covão, Caxingó, Piauí.

FONTE: Acervo do Núcleo de Antropologia Pré-Histórica (NAP) da Universidade Federal do Piauí (UFPI).

Os grafismos da Pedra do Cantagalo I são constituídos basicamente de geométricos, antropomorfos e zoomorfos (ornitomorfos em sua grande maioria) pintados em amarelo, preto, cinza, alaranjado e em diferentes tonalidades de vermelho (Figura 8). Além das pinturas rupestres, observam-se também registros gravados (Figura 9), marcadamente na forma de cúpulas. Na superfície do abrigo foram evidenciados alguns materiais líticos e cerâmicos,

além de ocre vermelho (provavelmente utilizado na elaboração dos grafismos) e um artefato lítico com marca de pigmento amarelo (Figura 9).

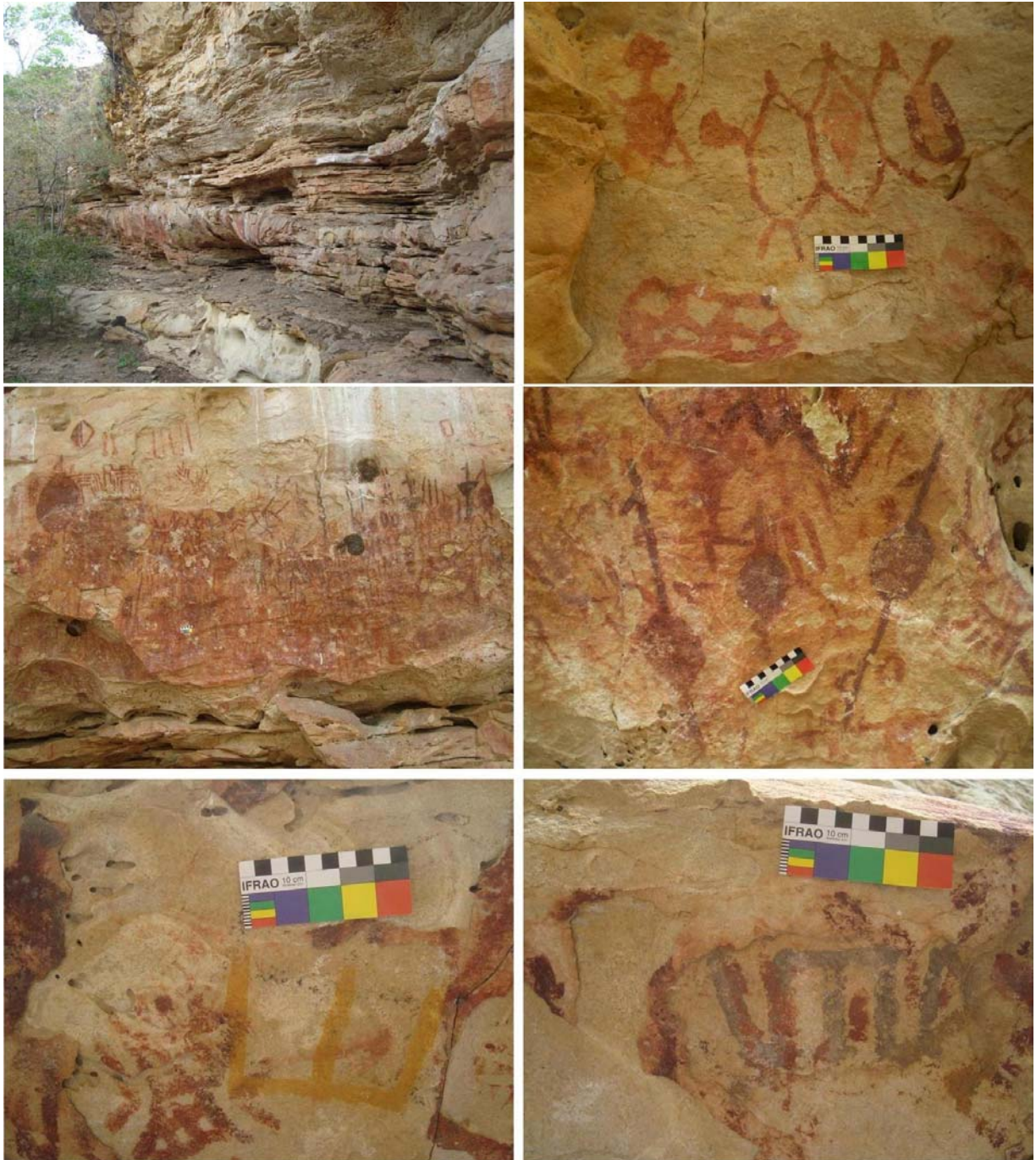


Figura 8 – Vista parcial do abrigo e pinturas rupestres da Pedra do Cantagalo I, Piripiri, Piauí.

Na base rochosa do abrigo, logo abaixo de um dos painéis gráficos, existem vários sulcos polidos, aparentemente utilizados na preparação dos pigmentos pré-históricos. O sítio apresenta diversos problemas de conservação como eflorescências salinas, dejetos de animais, deslocamentos do substrato rochoso, ninhos de insetos, além de problemas de ação antrópica.



Figura 9 – Gravuras rupestres da Pedra do Cantagalo I, Piripiri, Piauí. Abaixo: ocre vermelho e moedor, com vestígios de pigmento amarelo, dispersos no solo superficial do abrigo.

3.1.3 Letreiro do Quinto

O Letreiro do Quinto é um abrigo sob rocha (coordenadas geográficas 4°25'38,4" S e 41°22'46,2" W) de constituição arenítica, a 624 m de altitude, em relação ao nível médio do

mar. Localiza-se na zona rural do município de Pedro II, em uma área de preservação ambiental, distando cerca de 220 km a nordeste da capital, Teresina.

Sobre o suporte rochoso, estão representados cerca de 900 registros gráficos (Figura 10), que retratam figuras antropomorfas, zoomorfas, carimbos de mãos, tridígitos e geométricas, elaborados em tonalidades que vão do amarelo-claro ao vermelho-escuro. As pinturas estão voltadas para o Oeste e a orientação do sítio está no sentido Norte-Sul.



Figura 10 – Pinturas rupestres do sítio Letreiro do Quinto, Pedro II, Piauí.

O estado degradado do sítio deve-se a diversos fatores: (i) a própria constituição arenítica do abrigo; (ii) a posição dos grafismos voltada para oeste, que recebe incidência direta de luz, do sol da tarde; (iii) a presença marcante de ninhos de vespas, galerias de cupins e (iv) depósitos minerais, alguns sobrepondo os registros rupestres. Além disso, como não há fiscalização, as pinturas ficam sujeitas à pichação por visitantes.

3.1.4 Pedra do Castelo

O sítio Pedra do Castelo (Figura 11) é uma gruta que foi descoberta em 1796, localizada nas coordenadas geográficas 5°12'05,0" S e 41°41'15,1" W, a 193 m, em relação ao nível médio do mar. Distante 20 km da sede do município de Castelo do Piauí, tem cerca de 15 m de altura e aproximadamente 300 de perímetro. A gruta tem vários salões escuros, interligados por corredores mais claros, iluminados por uma abertura natural no teto (chamada de clarabóia). Uma grande sala atravessa a pedra de lado a lado e nela os mortos eram sepultados, até há poucos anos atrás. Outra sala menor – a dos anjos – servia de cemitério de crianças. Chega-se ao teto do monumento por meio de uma escada tosca, natural, cravada na própria pedra. Uma vez no topo, verifica-se que o teto é plano e revestido de capim agreste. Essas características fornecem ao local um misto de encantamento e magia, local de rituais fúnebres e ecumenismo, que consegue congrega diferentes formas de professar a fé.

A tradição oral atribui ao local um caráter fantasmagórico, de modo que os populares referem-se muito ao monumento, de forma lendária, como sendo um reino encantado. Segundo uma lenda corrente ainda hoje, reis e princesas realizavam ali festas barulhentas, cujos ruídos são ouvidos, às vezes, na calada da noite, por quem se arrisca a aproximar-se do “castelo”. Atualmente, acontecem no local rituais católicos como missas, batizados e casamentos, além de ritos evangélicos e de umbanda. O monumento também recebe peregrinos que pagam promessas e acendem velas. Um dos fatos mais curiosos talvez seja o costume dos populares de fazer chá da Pedra do Castelo, pois a consideram milagrosa. É comum os peregrinos rasparem e/ou retirarem fragmentos da matriz rochosa para fazer chá, na crença de ficarem curados de males do corpo e/ou da alma.

Na realidade, o sítio Pedra do Castelo revela a presença de grupos humanos pré-históricos através das pinturas e gravuras rupestres (Figura 11) ali deixadas nas paredes, teto e assoalho dos abrigos. Os artistas pré-históricos realizaram pinturas com as mais variadas formas, como grafismos puros e geometrizados, em diversas tonalidades de vermelho. Em

alguns blocos do assoalho e paredes dos abrigos foram executadas gravuras, utilizando-se a técnica da raspagem, fato que sugere a presença de grupos culturais diferentes no local. Pelas condições de habitabilidade que oferece, acredita-se que o local tenha sido usado como moradia.



Figura 11 – Vista parcial do sítio Pedra do Castelo, pintura rupestre e alguns detalhes internos, município de Castelo do Piauí.

3.1.5 Pedra da Gameleira

O sítio Pedra da Gameleira (coordenadas geográficas 5°22'24,6" S e 41°22'08,9" W) está localizado no povoado Picos dos André, área rural do município de Castelo do Piauí. As paredes de arenito estão cobertas com pinturas rupestres pré-históricas, elaboradas em padrões de amarelo, preto, marrom, laranja e em tonalidades de vermelho, observando-se muitas sobreposições de vermelho e amarelo e freqüente recorrência dos motivos pintados, entre os quais antropomorfos, carimbos de mãos em positivo e motivos geometrizados (Figura 12). Há também muitos registros gravados, especialmente no assoalho e nas partes mais baixas das

paredes. São dois grandes abrigos, sendo que o maior possui abertura voltada para o Sul. A área pintada mede 41,70 m de extensão e o bloco rochoso 24,0 m de altura.



Figura 12 – Vista geral do abrigo, detalhes de pinturas rupestres e alguns problemas de conservação da Pedra da Gameleira, Castelo do Piauí.

Entre os principais problemas de conservação, pode-se destacar as eflorescências salinas, ninhos de vespas (maria-pobre e marimbondos), galerias de cupins, plantas presas ao suporte rochoso, manchas de líquens e por escorrimento de águas das chuvas e o avançado estado de degradação natural do arenito suporte.

Os problemas decorrentes de ações antrópicas são: freqüente recorrência de pichações e utilização da área abrigada como aprisco para caprinos e ovinos, incluindo o assoalho pontilhado de gravuras rupestres. Tanto o piso do abrigo quanto as paredes mais baixas, também repletas de gravuras pré-históricas, encontram-se infestadas de dejetos animais. A grande proximidade das habitações humanas atuais e a utilização da área do entorno imediato para a agricultura removeram a vegetação nativa e agravaram substancialmente os problemas de conservação.

3.1.6 Letreiro da Estrada dos Picos II

O Letreiro da Estrada dos Picos II (Figura 13) é um abrigo sob rocha arenítica (coordenadas geográficas 5°23'17,6" S e 41°24'07,5" W), localizado no povoado Picos dos André, município de Castelo do Piauí. As paredes estão decoradas com pinturas rupestres em amarelo, laranja e em diferentes tonalidades de vermelho, observando-se sobreposição do vermelho-claro sobre o amarelo. O abrigo mede 23,30 m de comprimento e 2,80 m de altura, com a mancha gráfica voltada para o Sudeste.



Figura 13 – Vista lateral do abrigo e detalhes de pintura rupestre do Letreiro da Estrada dos Picos II, Castelo do Piauí.

Os principais problemas de conservação desse sítio são as eflorescências salinas, galerias de cupins (ativas e inativas) e abelhas. Há também pichações, marcas de tinta a óleo, além do fato de o abrigo ser usado como banheiro, por alguns vândalos, que deixam suas secreções.

3.1.7 Letreiro da Estrada dos Picos I

O Letreiro da Estrada dos Picos I (coordenadas geográficas 5°23'18,2" S e 41°24'08,7" W) é um abrigo sob rocha arenítica cujas paredes estão decoradas com pinturas rupestres (Figura 14) nas cores amarela e diferentes tonalidades de vermelho, representando

motivos geométricos e carimbos de mãos em positivo. Há muitas manchas de tinta e freqüente sobreposição entre as cores presentes. Esse sítio também está localizado no povoado Picos dos André, no município de Castelo do Piauí, e a área abrigada mede 19,10 m de comprimento, 2,25 m de altura, a partir de uma plataforma de 1,75 m de altura, e o teto está a 4,00 m, em relação ao nível médio do solo atual. A mancha gráfica está voltada para o Sul e os principais problemas de conservação são: eflorescências salinas, escamação, galerias de cupins, plantas presas ao suporte rochoso, ninhos de vespas e pichação negra sobre os registros rupestres.



Figura 14 – Pinturas rupestres do abrigo Letreiro da Estrada dos Picos I, Castelo do Piauí.

3.1.8 Pedra do Dinheiro

A Pedra do Dinheiro (coordenadas geográficas 5°22'22,3" S e 41°22'13,3" W) é um sítio em bloco isolado de arenito com 16,10 m de altura e 53,40 m de diâmetro, situado no povoado Picos dos André, em Castelo do Piauí. O paredão tem 13,30 m de extensão decorada com pinturas rupestres, em diferentes tonalidades de vermelho (variando do vermelho-claro a uma tonalidade tão escura que se confunde com o preto) e em amarelo (Figura 15). As inscrições iniciam praticamente ao nível médio do solo atual, seguem até uma altura máxima de 3 m e representam grafismos puros² e pelo menos dois antropomorfos.

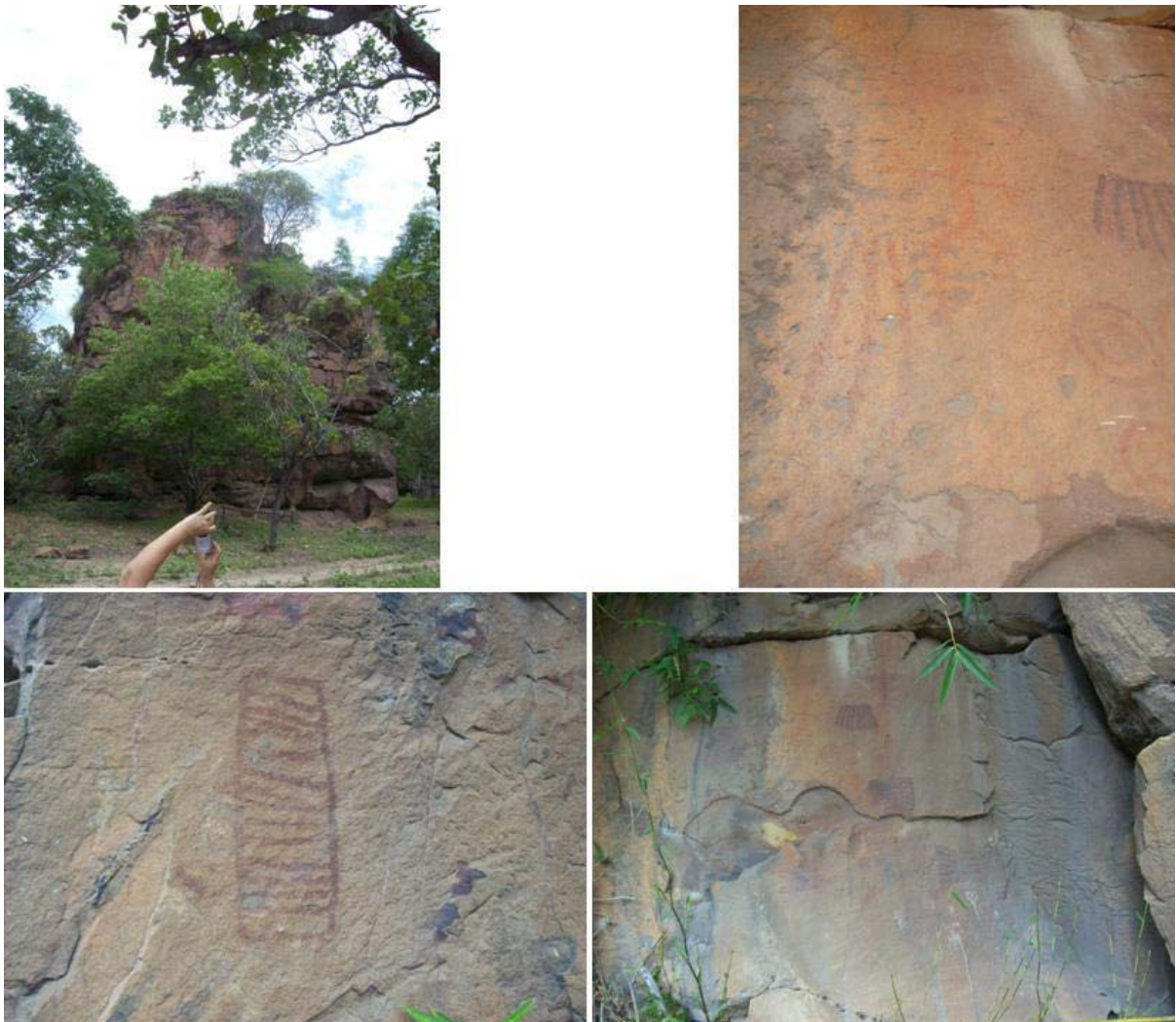


Figura 15 – Vista geral do bloco rochoso e detalhes de pinturas rupestres da Pedra do Dinheiro, Castelo do Piauí.

² Esses grafismos são considerados representantes de códigos lingüísticos herméticos, acessíveis somente aos autores culturais. Na ausência de traços reconhecíveis os grafismos puros podem ser identificados em função de sua forma e sua disposição (GUIDON, 1985). São grafismos desprovidos de traços de identificação reconhecíveis, cuja característica é esquemática ou abstrata, pois não representam realidades conhecidas.

Os principais problemas de conservação de ordem natural que atingem esse sítio são: esfacelamento da rocha matriz, muitas eflorescências salinas, diversas manchas de escorrimento das águas das chuvas (com remoção da película superficial que protege o arenito), plantas presas à rocha, como *Bromelia laciniosa*, e bambus juntos ao paredão (inclusive impedido a visualização de registros gráficos), galerias de cupins (ativas e inativas) e ninhos de vespas. As degradações resultantes de intervenções antrópicas são, sobretudo, pichações brancas e azuis e o uso do local para depósito de lixo (lixão).

3.1.9 Letreiro do Ninho do Urubu

O Letreiro do Ninho do Urubu (coordenadas geográficas 5°22'23,3" S e 41°21'25,2" W) é um grande bloco rochoso localizado no povoado Picos dos André, área rural do município de Castelo do Piauí. O paredão de arenito e algumas pequenas áreas abrigadas estão pontilhados com mais de quatrocentas pinturas rupestres (Figura 16) em amarelo, preto e majoritariamente em diversas tonalidades de vermelho, representando antropomorfos, zoomorfos, fitomorfos e grafismos puros, observando-se freqüentemente sobreposições entre as cores nas quais os registros foram pintados.

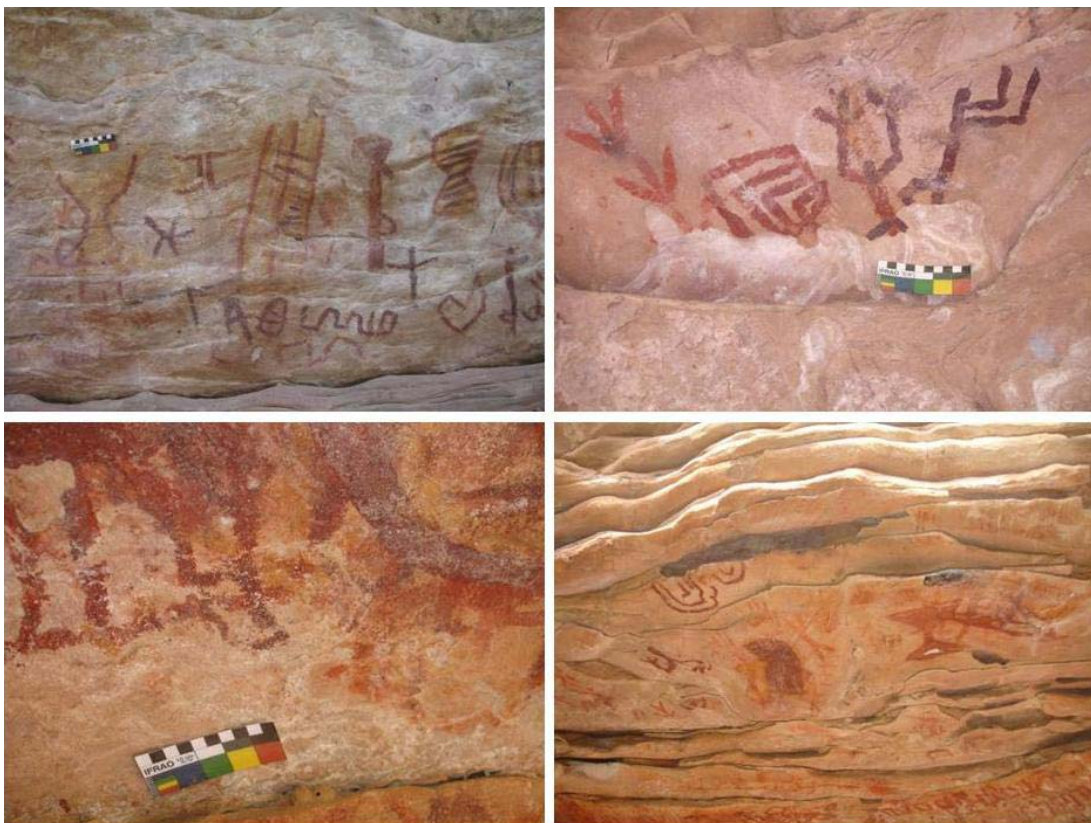


Figura 16 – Pinturas rupestres do sítio Letreiro do Ninho do Urubu, Castelo do Piauí.
FONTE: Acervo do NAP-UFPI.

Como os demais sítios da região, o Letreiro do Ninho do Urubu apresenta tanto problemas de conservação de origem natural quanto antrópica, destacando-se o esfacelamento do arenito estratificado, eflorescências salinas, galerias de cupins, ninhos de vespas e dejetos de *Kerodon rupestris*.

3.1.10 Salão dos Índios

O sítio Salão dos Índios (coordenadas geográficas 5°23'24,3" S e 41°24'21,7" W) está localizado no povoado Picos dos André, município de Castelo do Piauí, e se particulariza pelas pinturas rupestres policrômicas (Figura 17), além de possuir algumas inscrições gravadas e pilões esculpidos na rocha. Os motivos pintados são majoritariamente grafismos puros, mas também existem antropomorfos e zoomorfos nas cores branca, amarela e diversos padrões de vermelho.

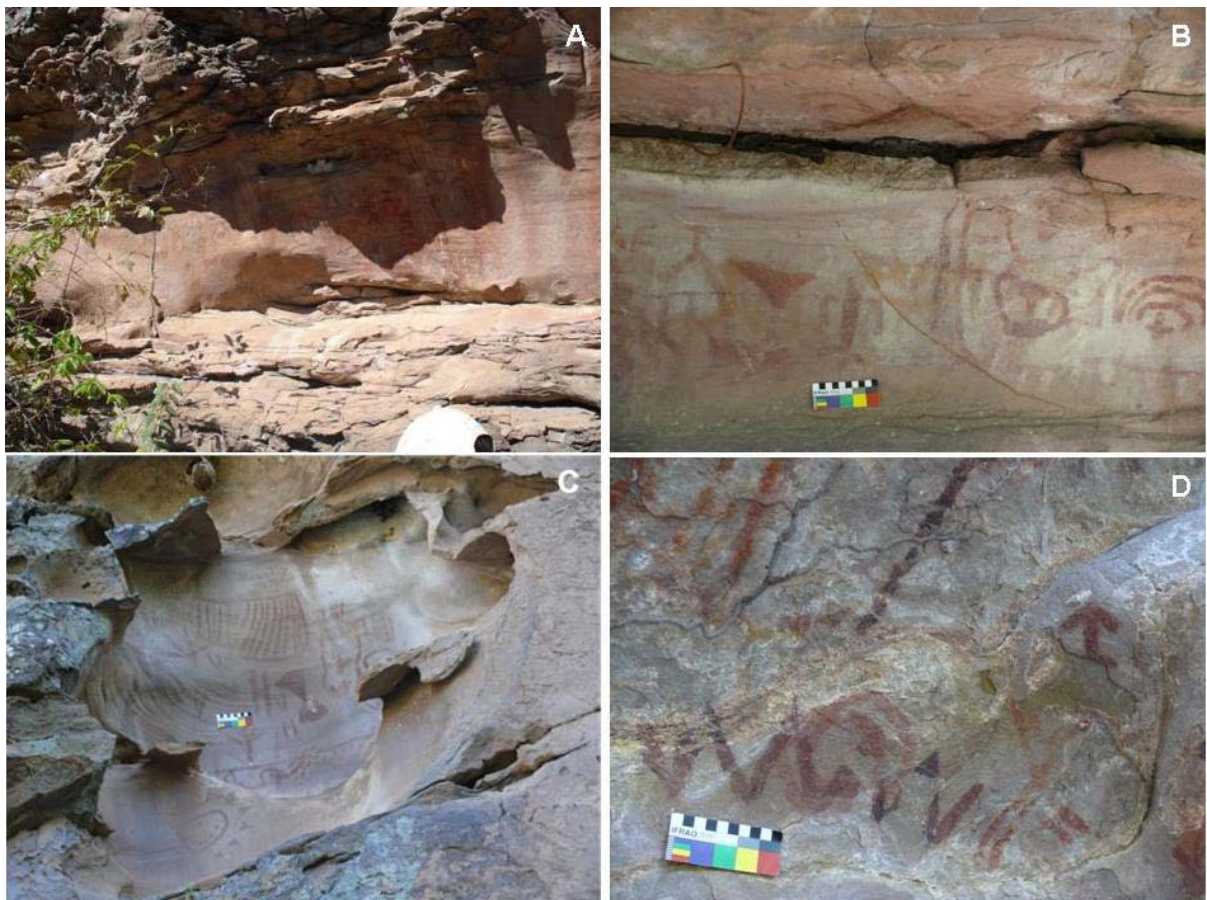


Figura 17 – Pinturas rupestres do sítio Salão dos Índios, Castelo do Piauí.
FONTE: Santos, 2010.

3.1.11 Toca do Estevo III ou da Onça

A Toca do Estevo III ou da Onça (algumas vezes citada como Toca do Estevão III; coordenadas geográficas 8°37'38,5" S e 42°26'22,3" W) foi descoberta em 1979, na região do Gongo, a aproximadamente 329 m em relação ao nível médio do mar, município de João Costa, no entorno do Parque Nacional Serra da Capivara. Trata-se de um abrigo sob rocha composto de arenito com veios de seixos intercalados, orientado no sentido Nordeste-Sudoeste, com abertura para o Noroeste. As pinturas rupestres (Figura 18) são de beleza excepcional e representam zoomorfos (como uma onça, de 118 cm de comprimento e 60 cm de altura, pintada com contorno em vermelho e preenchimento uniforme em branco. Além do felino, há muitos cervídeos), antropomorfos, fitomorfos e grafismos puros. As figuras foram pintadas em branco, amarelo e predominantemente em diferentes tonalidades de vermelho e sugerem ilustrar cenas de caça (com vários cervídeos em movimento e antropomorfos segurando objetos nas mãos) e rituais (com antropomorfos em volta de uma árvore). A mancha gráfica mede cerca de 40 m de comprimento e apresenta muitas sobreposições entre as cores presentes (VALLS, 2007; SILVA, 2008).



Figura 18 – Pinturas rupestres da Toca do Estevo III ou da Onça, entorno do Parque Nacional Serra da Capivara, João Costa, Piauí.

3.1.12 Toca do Pinga da Escada

A Toca do Pinga da Escada (coordenadas geográficas 8°33'31,6" S e 42°40'54,9" W) está situada em um estreito *canyon*, que foi um dos afluentes da margem direita do rio fóssil da Serra Branca, a 387 m de altitude em relação ao nível médio do mar, no Parque Nacional Serra da Capivara, município de Brejo do Piauí. É um paredão de arenito com pinturas (Figura 19) e gravuras rupestres. Os motivos pintados representam zoomorfos e antropomorfos, ao passo que as feições gravadas representam zoomorfos e grafismos puros. A base do paredão, onde estão os painéis de arte rupestre, é protegida por um pequeno teto que forma um abrigo sob rocha de dimensões mínimas, de forma que a linha de chuva passa a 5 m do paredão (GUIDON; BUCO; IGNÁCIO, 2007).



Figura 19 – Pinturas rupestres da Toca do Pinga da Escada, Parque Nacional Serra da Capivara, Brejo do Piauí.

A equipe de conservação de arte rupestre, da Fundação Museu do Homem Americano (FUMDHAM), assinalou um problema afetando os painéis pictóricos da Toca do Pinga da Escada: a umidade, durante a estação chuvosa, permitia o crescimento de líquens sobre gravuras e pinturas. No período de seca, os líquens morriam e formavam uma película negra que cobria as figuras. Além disso, a parte superior do paredão está muito erodida e nas fendas se desenvolveram vegetais. As raízes de algumas dessas plantas desceram e atingiram a área com arte rupestre (GUIDON; BUCO; IGNÁCIO, 2007).

3.1.13 Toca do Enoque

A Toca do Enoque (coordenadas geográficas 9°14'65,3" S e 43°55'62,5" W) é um abrigo sob rocha, localizado na Serra das Andorinhas, Parque Nacional Serra das Confusões, área rural do município de Guaribas, orientado no sentido Noroeste-Sudeste, aberto para o Sudoeste. Diversas pinturas rupestres (antropomorfos, zoomorfos e alguns grafismos puros, Figura 20), predominantemente em vermelho, são encontradas nas paredes de arenito. A escavação do solo do abrigo forneceu um conjunto sepulcral notável bem conservado, datado entre 7.570 e 6.960 anos antes do presente (Beta 257091 a 257093) e entre 6.890 e 6.660 anos antes do presente (Beta 252374; dados calibrados), compreendendo dezessete indivíduos, sendo a maioria crianças, cujos corpos foram inumados sobre um grande bloco gravado. Os restos humanos (Figura 21) estão associados a um material funerário abundante e variado, notadamente de um grande número de elementos de ornamento feitos em matéria dura animal: colares em dentes perfurados de felinos (*Panthera onca*, *Felis concolor*, *Felis pardalis*) e de pequenos canídeos (cerca de 600 caninos de *Cerdocyon thous*), 145 pingentes confeccionados em metatarsos de pequenos cervídeos (*Mazama gouazoubira*), alguns em rádio de grandes aves, placas de tartaruga e conchas, assim como colares de contas vegetais, de grandes gastrópodes *Megalobulimus*, e de grandes blocos de ocre. Há também peças enigmáticas, como incrustações de placas de tatus na argila e restos animais não trabalhados (fragmentos de mandíbulas de caititus, *Dicotyles tajacu*, e mandíbulas de ouriço, *Coendu prehensilis*, chifres e metapodos adultos e jovens de veado, *Mazama guazoubira*) (GUIDON; LUZ, 2009; FAURE; GUÉRIN; LUZ, 2011).

O pigmento ocre foi colocado sobre os crânios e sobre os corpos, tanto na forma de fragmentos de blocos ou em pó. Ossos, conchas e elementos que compunham os adornos foram pintados com ocre.

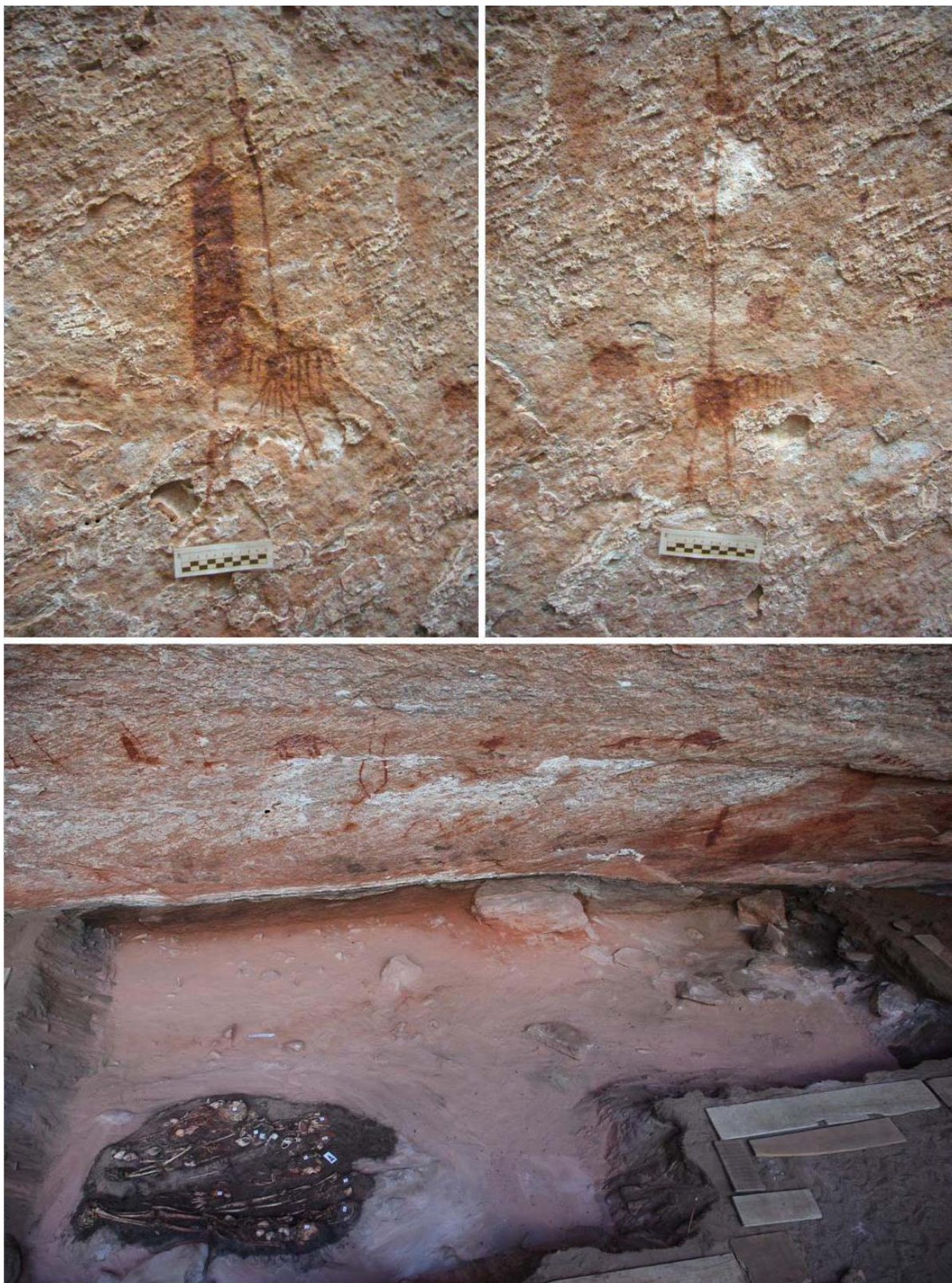


Figura 20 – Vista parcial do abrigo Toca do Enoque, com destaque para algumas pinturas rupestres. Parque Nacional Serra das Confusões, município de Guaribas, Piauí.
FONTE: FUMDHAM, 2010.

A abundância e a variedade do material funerário, associado à reutilização de um mesmo local para enterramentos múltiplos, fazem da Toca do Enoque um sítio excepcional.



Figura 21 – Vista geral do sepultamento coletivo do abrigo Toca do Enoque, Parque Nacional Serra das Confusões. Esqueletos 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 e 10.

FONTE: FUMDHAM, 2010.

3.1.14 Toca do Alto da Serra do Capim

A Toca do Alto da Serra do Capim (coordenadas geográficas 9°09'14,8" S e 43°27'17,7" W) é uma pequena caverna de arenito de 10 m de profundidade por 5 m de largura, orientada no sentido Sul-Norte, com abertura para o Leste, localizada a aproximadamente 520 m de altitude, em relação ao nível médio do mar, no município de Guaribas, Parque Nacional Serra das Confusões. O sítio tem mais de 300 pinturas rupestres (Figura 22), elaboradas em diferentes tonalidades de vermelho, sendo que as mais baixas estão junto ao solo da área abrigada e as mais altas a 9 m de altura, em relação ao nível médio do solo atual. Além dos registros gráficos, há outros vestígios coletados em subsolo, como um fragmento de ocre vermelho, que foi processado pelo homem pré-histórico, recolhido da 13ª decapagem de uma sondagem. A datação dos carvões encontrados na parte mais profunda dos

sedimentos, que também continham fragmentos de ossos humanos e um bloco com gravuras, atingiu 6.210 anos (PIVETTA, 2009).



Figura 22 – Pinturas rupestres da Toca do Alto da Serra do Capim, Parque Nacional Serra das Confusões, município de Guaribas, Piauí.

Os principais problemas de conservação da Toca do Alto da Serra do Capim são: avançado estado de degradação natural do arenito suporte (escamação, rachaduras estruturais e deslocamentos); um pouco de incidência de radiação solar, à tarde; manchas de escorrimento de água; eflorescências salinas; ninhos de vespas (maria-pobre); cupins; manchas causadas por microorganismos.

De um modo geral, os sítios arqueológicos piauienses que foram selecionados para análise neste trabalho estão distribuídos nos principais pontos de concentração de vestígios pré-históricos, ao longo do território do estado, conforme a Figura 23.

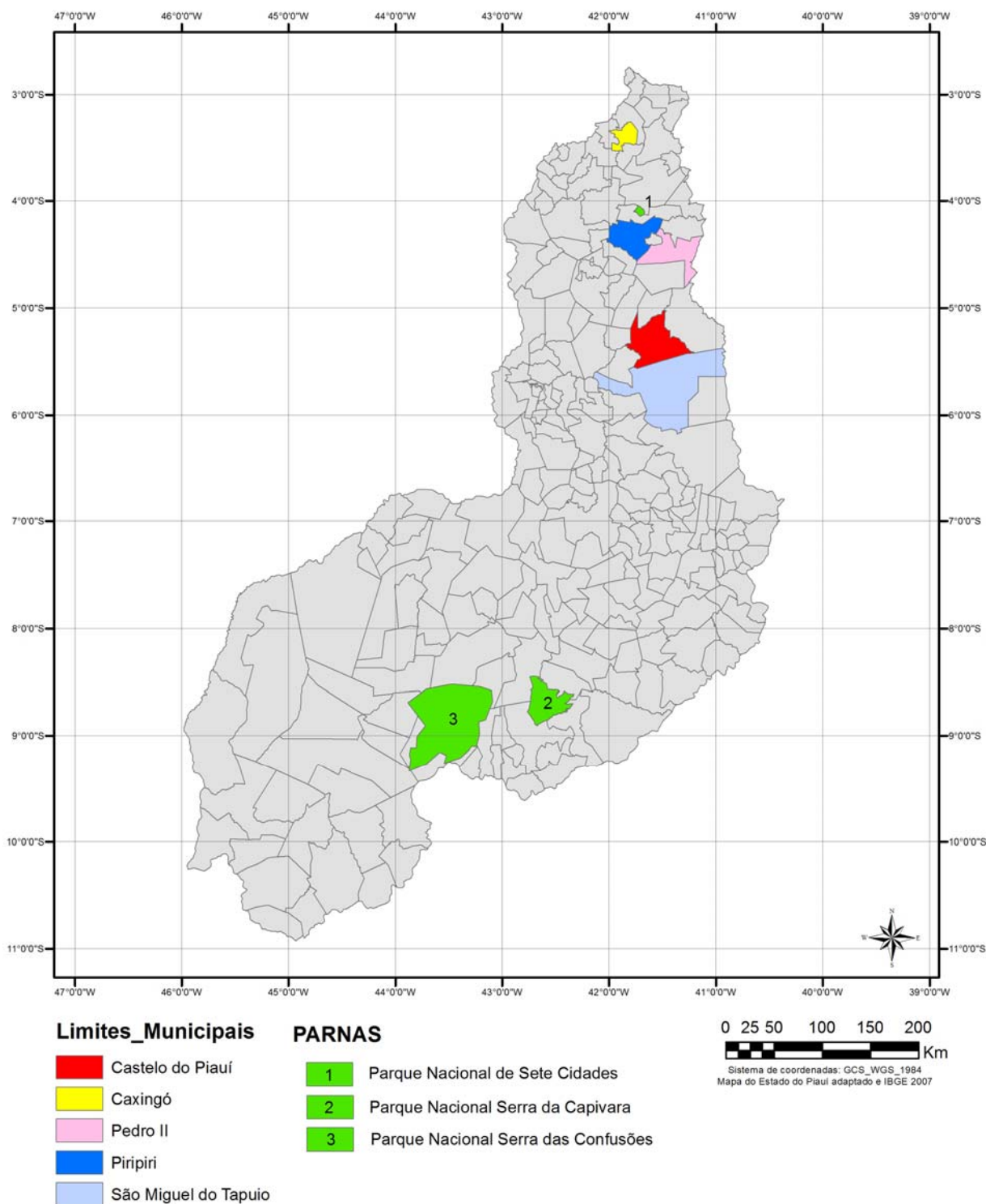


Figura 23 – Mapa do Piauí, com destaque para as áreas de concentração de sítios de registros rupestres.
 FONTE: FUMDHAM, 2011.

3.2 Na Bahia

3.2.1 Poções

O sítio Poções (também conhecido como Pituba) está localizado nas coordenadas geográficas 11°41'56,03" S e 42°42'39,96" W, a 721 m de altitude em relação ao nível médio do mar, no povoado Pituba, área rural da cidade de Gentio do Ouro. As pinturas rupestres (Figura 24) situam-se nos paredões de arenito de um *canyon* que abriga um rio e uma mata arbustiva e arbórea própria de ambientes de vegetação ciliar (ETCHEVARNE, 2007).

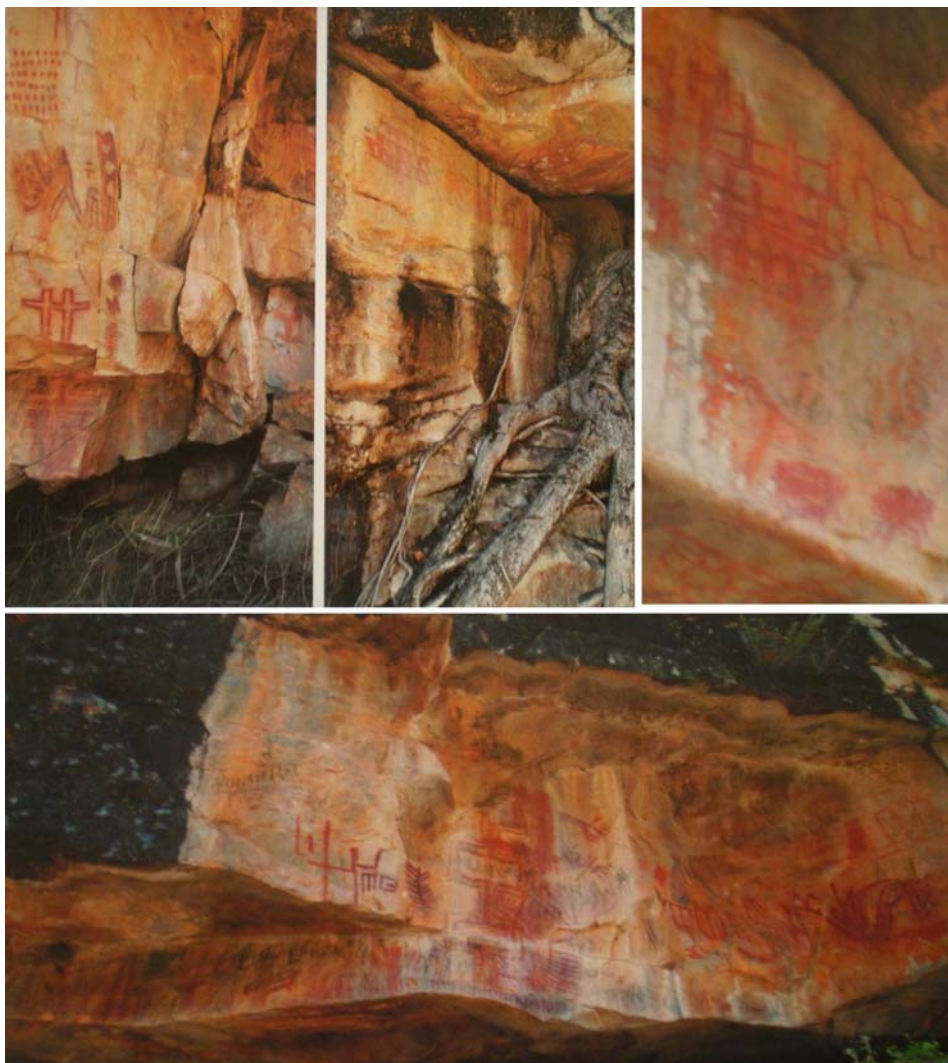


Figura 24 – Pinturas rupestres do sítio Poções, Gentio do Ouro, Bahia.
FONTE: Etchevarne, 2007.

Os grafismos aparecem em alturas variáveis ao longo dos paredões, sendo que os mais baixos estão a mais de 1 m do leito do rio e os mais altos entre 25 e 30 m de altura, de

forma a se inferir que para elaborá-los foram usados equipamentos que permitissem descer do alto do *canyon*, uma vez que não há blocos ou degraus que permitam chegar até eles. Os motivos geométricos (Figura 24) são predominantes e em geral muito elaborados, havendo muito poucas figuras zoomorfas e antropomorfas, ambas muito esquematizadas, e raros motivos fitomorfos, presentes como folhas de palmáceas e plantas cactáceas (ETCHEVARNE, 2007).

3.2.2 Complexo Serra das Paridas I

O sítio Complexo Serra das Paridas I (coordenadas geográficas 12°20'48" S e 41°14'47" W) é constituído de cinco abrigos, localizados a 751 m de altitude, em relação ao nível médio do mar, no povoado Tanquinho, região da Chapada Diamantina, município de Lençóis. Os abrigos possuem pinturas rupestres (Figura 25) representando antropomorfos, zoomorfos, fitomorfos e geométricos, nas cores vermelha, amarela, preta e branca, os quais estão expostos à ação do sol, chuva e vento, além de vários outros agentes de degradação.

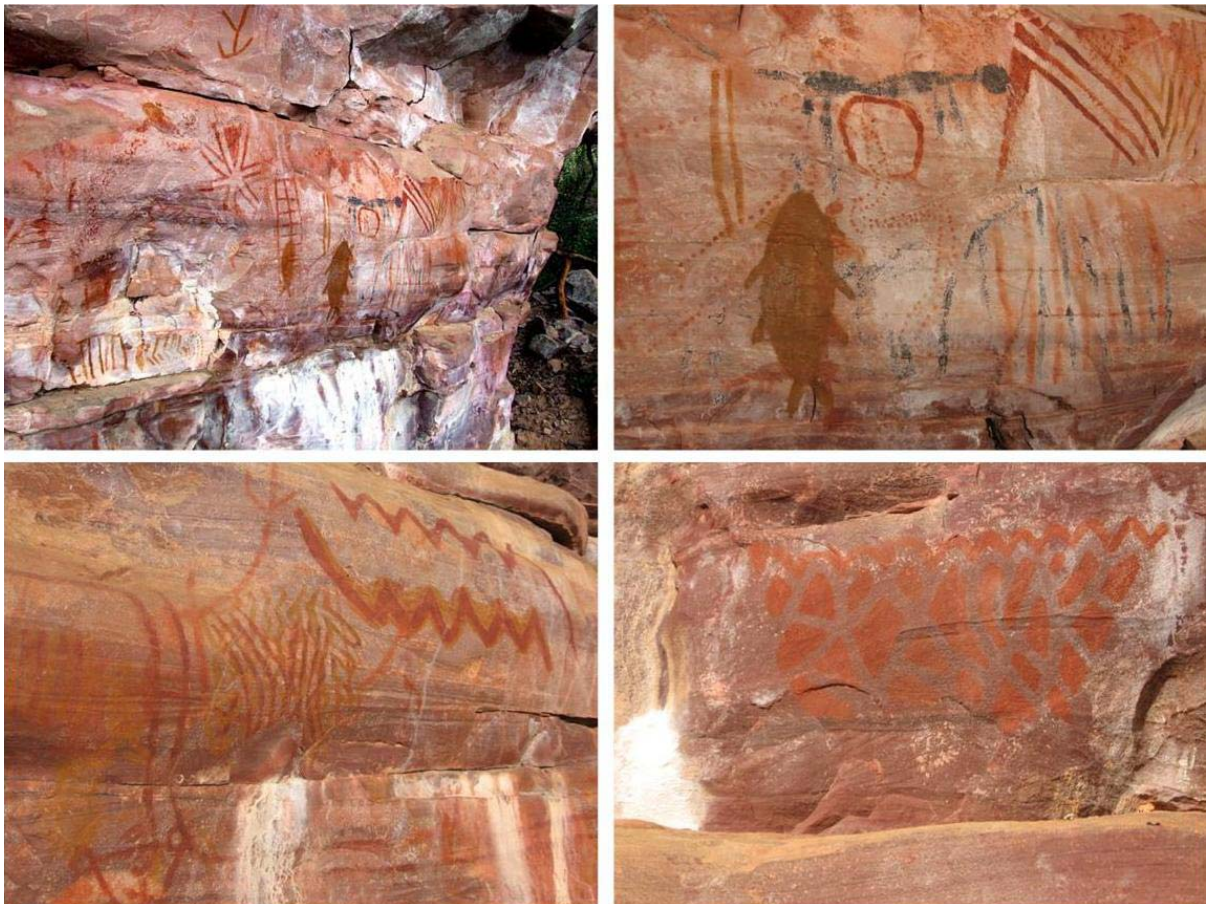


Figura 25 – Pinturas rupestres do complexo Serra das Paridas, Lençóis, Bahia.

3.2.3 Matão de Baixo

O sítio Matão de Baixo (coordenadas geográficas 12°33'06" S e 41°37'44" W) é um abrigo sob rocha arenítica, localizado a 886 m de altitude, em relação ao nível médio do mar, na região da Chapada Diamantina, município de Palmeiras. Nas paredes e teto do abrigo rochoso, encontram-se grafismos rupestres elaborados em tons de vermelho, amarelo, branco e preto, compondo motivos antropomórficos, zoomórficos, geométricos e fitomórficos, com destaque para as figuras lagartiformes e para as marcas de mãos (impressas em positivo). As pinturas formam um único painel de aproximadamente 7 m de dimensão, apresentando ótimo estado de preservação e possibilidade de escavação.

3.3 No Ceará

3.3.1 Sítio Santa Fé

O Sítio Santa Fé (coordenadas geográficas 7°10'12,7" S e 39°30'33,1" W) está localizado a 850 m de altitude em relação ao nível médio do mar, 3 km a Leste da nascente do Riacho dos Cárias, no município de Crato, na alta vertente norte da Chapada do Araripe. As paredes do abrigo sob rocha de arenito apresentam registros rupestres gravados, os quais se destacam pela beleza e pela peculiaridade de algumas gravuras estarem pintadas (Figura 26) em tonalidades de vermelho (LIMAVERDE, 2006).

Esse sítio rupestre sofre pela ação de muitos agentes degradantes. A integridade da rocha suporte está excepcionalmente comprometida, com a película protetora externa em avançado estado de esfacelamento, uma vez que o arenito é muito friável. Muitos blocos das paredes e do teto já se desprenderam. Aproximadamente 500 m a Leste do abrigo, um leito de água corre formando um pequeno riacho, que abastece mais abaixo uma plantação de bananas. O ambiente é úmido e a vegetação do entorno é densa (majoritariamente composta por árvores e babaçuais de grande porte); como consequência, a luminosidade é baixa, sobretudo no período da tarde, e há muitas manchas de líquens e oriundas do escoamento de água das chuvas (LIMAVERDE, 2006).

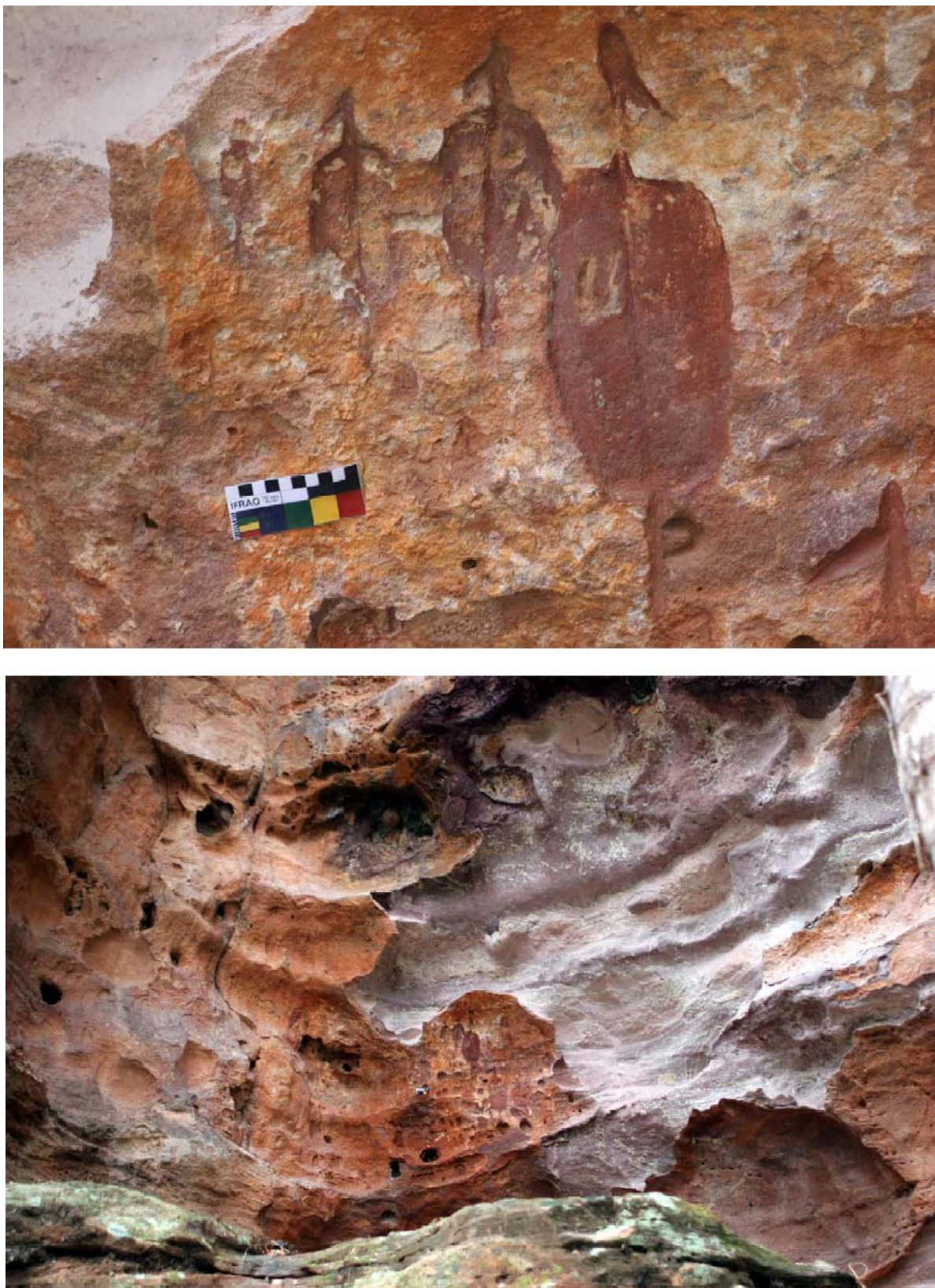


Figura 26 – Vista geral do abrigo e detalhes das gravuras rupestres pintadas do Sítio Santa Fé, Crato, Ceará.
FONTE: Limaverde, 2006.

3.4 Na Argentina

3.4.1 Alero Gorra de Vasco

O Alero Gorra de Vasco está localizado no Parque Nacional Perito Moreno, Província de Santa Cruz, e tem pinturas rupestres (Figura 27) com idade estimada, a partir de correlações estilísticas, em 6.500 anos antes do presente. Os registros foram pintados em preto, amarelo e diferentes padrões de vermelho, observando sobreposições entre as cores presentes. Há datações de até 1.310 anos antes do presente (TORRES, 2000).

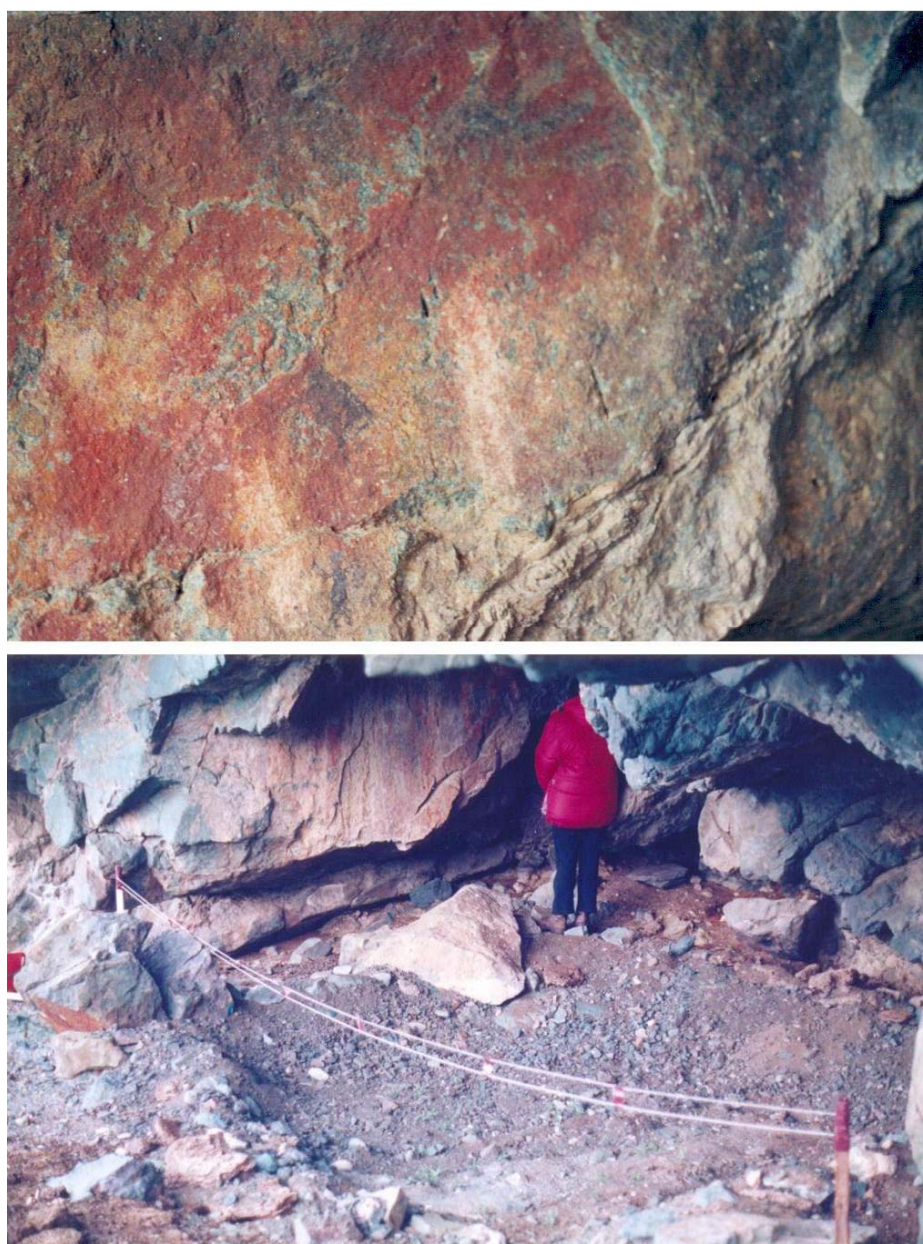


Figura 27 – Vista geral do abrigo e detalhes das pinturas rupestres do Alero Gorra de Vasco, Parque Nacional Perito Moreno, Argentina.

FONTE: Cortesia de Lorena Ferraro.

3.4.2 Sitio Manantial Solis

O Sitio Manantial Solis (Lago Cardiel) está localizado na área de influência do Parque Nacional Perito Moreno, Província de Santa Cruz, e possui pinturas rupestres (Figura 28) majoritariamente em tonalidades de vermelho e alguns grafismos em amarelo, ocorrendo sobreposição entre as cores presentes. O paredão apresenta escamações e as pinturas estão cobertas por eflorescências salinas.



Figura 28 – Pinturas rupestres do Sitio Manantial Solis, Parque Nacional Perito Moreno, Argentina.
FONTE: Cortesia de Lorena Ferraro.

4 PARTE EXPERIMENTAL

4.1 Coleta e preparação das amostras

As amostras de pinturas rupestres, pigmentos minerais naturais, eflorescências salinas e de um moedor com resquícios de pigmento (Tabela 1) foram coletadas, etiquetadas e armazenadas em sacos e/ou frascos plásticos adequados, limpos e secos. O procedimento de coleta seguiu técnicas específicas que visam atender a representatividade dos objetos de estudo, mas também que respeitam a integridade dos vestígios arqueológicos. Para tanto, no caso das pinturas rupestres, por exemplo, foram escolhidas áreas dos registros gráficos localizadas de preferência em pontos de degradação do suporte rochoso. O procedimento foi executado de forma que as amostras fossem grandes o bastante para atender às análises pretendidas e pequenas o suficiente para evitar, tanto quanto possível, danos aos painéis de arte rupestre. O uso de ferramentas microcirúrgicas e odontológicas foi necessário e, em geral, o tamanho das amostras foi da ordem de alguns milímetros, com massa de alguns miligramas.

Pela natureza e particularidade, as amostras de pinturas rupestres não foram submetidas a nenhuma preparação especial. Apenas os pigmentos minerais naturais e algumas eflorescências salinas foram pulverizados com o auxílio de um almofariz e pistilo de ágata, quando conveniente. A maioria das medidas analíticas foi efetuada com as amostras da forma em que foram coletadas em campo.

4.2 Os exames

4.2.1 Código Munsell de cores

No laboratório, sob luz de vapor de mercúrio, as cores das amostras coletadas foram comparadas, para atribuição dos códigos internacionais correspondentes, de acordo com os padrões da escala Munsell (MUNSELL, 1975).

4.2.2 Cortes estratigráficos

Para a obtenção dos cortes estratigráficos, as amostras de pinturas rupestres foram imersas em uma resina, obtida pela mistura do monômero metil metacrilato com o polímero

Tabela 1 – Origem, código de identificação e breve descrição das amostras.

Origem	Amostra	Descrição	
Arco do Covão	AC-1	Pintura vermelho-clara	
	AC-2	Pintura vermelha com sobreposição	
	AC-3	Pintura vermelho-escuro	
	AC-6	Pintura vermelho-médio	
	AC-9	Pintura vermelho-médio	
Pedra do Cantagalo I	PCI-03	Pintura preta	
	PCI-04	Pintura amarela	
	PCI-05	Pintura vermelho-escuro	
	PCI-06	Pintura alaranjada	
	PCI-07	Pintura cinza, com sobreposição de tinta vermelho-escuro	
	PCI-08	Pintura vinho	
	PCI-09	Eflorescência salina branca	
	PCI-10	Eflorescência salina sobrepondo pintura vinho	
	PCI-11	Pintura vermelho-médio, com resquícios de eflorescência salina	
	PCI-12	Pintura vermelho-clara	
	PCI-13	Resquícios de pintura vermelha sobre eflorescência salina	
	PCI-14	Pintura laranja	
PCI-16	Eflorescência salina com resquícios de pintura vermelha		
PCI-17	Rocha suporte		
PCI-18	Moedor com vestígios de pigmento amarelo		
PCI-20	Ocre vermelho		
Letreiro do Quinto	LQ-04	Pintura vermelho-escuro	
Pedra do Castelo	PC-2	Pintura vermelho-alaranjada	
	PC-3	Pintura vermelho-amarronzada	
	PC-4	Pintura vermelho-escuro	
	PC-5	Eflorescência salina branca	
	PC-7	Eflorescência salina branca	
	PC-8	Rocha suporte	
	PC-9	Eflorescência salina branca	
	PC-10	Pintura vermelha	
	PC-11	Pintura preta preenchendo gravura	
	PC-12	Eflorescência salina	
	PC-13	Eflorescência salina	
	Pedra da Gameleira	PG-1	Pintura vermelho-clara
		PG-2	Pintura amarela
PG-3		Pintura preta	
PG-4		Pintura vermelho-médio, com eflorescência salina	

Continua

Origem	Amostra	Descrição
	PG-5	Vestígio de pintura vermelho-escura
	PG-6	Vestígio de pintura vermelho-clara sobre eflorescência salina
Letreiro da Estrada dos Picos II	LEP2-1	Pintura amarela
	LEP2-2	Pintura vermelho-clara sobrepondo amarela
	LEP2-3	Pintura vermelho-escura
	LEP2-4	Eflorescência salina branca
Letreiro da Estrada dos Picos I	LEP1-1	Pintura amarela
	LEP1-2	Pintura vermelho-médio
Pedra do Dinheiro	PD-1	Pintura vermelho-escura
	PD-2	Pintura amarela
	PD-3	Pintura vermelho-clara
Letreiro do Ninho do Urubu	LNU-06	Pintura vermelho-escura
Salão dos Índios	SI-04	Pintura vermelha
Toca do Estevo III ou da Onça	TE3-5	Eflorescência salina branca
	TE3-15	Pintura vermelho-clara
	TE3-17	Eflorescência salina branca
	TE3-VE	Pintura vermelho-escura
	TE3-VM	Pintura vermelho-médio
Toca do Pinga da Escada	TPE-VE	Pintura vermelho-escura
	TPE-VM	Pintura vermelho-médio
Toca do Enoque	TE-163092	Ocre vermelho
	TE-161629	Ocre vermelho
	TE-161723	Ocre amarelo
	TE-161726	Ocre vermelho
	TE-161730	Ocre vermelho
Toca do Alto da Serra do Capim	TAC-ocre	Ocre vermelho
Poções	P-1	Pintura alaranjada
Complexo Serra das Paridas I	SPI-1	Pintura vermelha
Matão de Baixo	MB-1	Pintura vermelha
Sítio Santa Fé	SF-PVC	Pintura vermelho-clara
	SF-SAL	Eflorescência salina
Alero Gorra de Vasco	AGV-1	Pintura preta
Sítio Manantial Solis	SMS-1	Pintura vermelha
Picos dos André/Castelo do Piauí	OcreV	Ocre vermelho
Picos dos André/Castelo do Piauí	PigB	Pigmento branco
Centro-Norte do Piauí/NAP	OcreNAP	Ocre vermelho
Serra da Capivara	OcreA	Ocre amarelo

metil metacrilato, e, após corte transversal e polimento com lixas d'água e solução de hidróxido de alumínio, as camadas pintadas foram observadas em maiores detalhes.

4.2.3 Lupa triocular

As amostras coletadas foram submetidas a exames óptico-visuais em uma lupa triocular Zeiss, modelo Stemi 2000-C, com recurso de ampliação de imagem de até 50 vezes.

4.2.4 Microscópio digital portátil USB

Exames também foram feitos com o auxílio de um microscópio digital portátil USB ProScope HR CSI Science Level 2, com jogo de lentes possuindo recurso de ampliação de imagem de 10x, 30x, 50x, 100x, 200x e 400x.

4.3 As análises

4.3.1 Fluorescência de raios X por dispersão de energia (EDXRF)

A determinação da composição química elementar foi feita em um espectrômetro de fluorescência de raios X por dispersão de energia, Shimadzu EDX-720, sob vácuo de 40 Pa (quando conveniente) e colimadores de 1, 3, 5 e 10 mm, dependendo da necessidade.

4.3.2 Espectroscopia de energia dispersa (EDS)

Os espectros EDS foram coletados em um equipamento JEOL, modelo JXA-8900RL, com energia de 15,0 keV, potencial de aceleração de 15,0 kV e corrente de feixe de 12 nA. Previamente as amostras foram fixadas em fita adesiva de carbono dupla-face.

Algumas amostras (nomeadamente AC-1; AC-2; AC-3; AC-6; AC-9; PC-2; PC-8; PC-10; PC-11; TE3-15; TE3-17; TPE-VM; P-1; SPI-1) foram recobertas com uma finíssima camada de carbono, em um evaporador a vácuo Hitachi, modelo HUS-4GB, no qual se fez passar uma corrente de 40-50 A, para evaporar carbono e formar uma película de aproximadamente 250 Å de espessura. O vácuo aplicado foi da ordem de 2×10^{-5} a 2×10^{-6} torr

de pressão e a camada de carbono foi depositada com a função de permitir a passagem da corrente elétrica e dissipar calor.

A obtenção dos mapas químicos, na microsonda, foi feita por mapeamento de 1024 x 1024 pontos, com tempo médio de residência do feixe em torno de 50,0 ms por ponto. Dessa forma, o tempo dedicado para a coleta completa dos mapas químicos de cada amostra foi da ordem de 15 a 16 h.

4.3.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Para a obtenção das micrografias de MEV, as amostras, além de fixadas na fita adesiva de carbono dupla-face, também foram levadas para um evaporador a vácuo Edwards Pirani S01 Scancoat Six, com potencial de 15 kV, corrente de 35 A e pressão de $\sim 5 \times 10^{-2}$ torr, onde foi feita a deposição de ouro, geralmente durante um tempo de 20 a 30 s. As imagens foram obtidas em um equipamento JEOL, modelo JSM-840A, operando com tensão de 15 kV e corrente de 60 pA.

4.3.4 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros na região do infravermelho foram registrados em pastilhas de KBr, usando um Spectrum BX FTIR Spectrometer da Perkin Elmer. As varreduras foram realizadas na faixa de 4.500 a 370 cm^{-1} , com 64 scans.

4.3.5 Difração de raios X (DRX), método do pó

A identificação das fases cristalinas presentes foi realizada com o auxílio de um difratômetro Rigaku, modelo Geigerflex, com tubos de cobalto ($\text{Co K}\alpha$) e de cobre ($\text{Cu K}\alpha$), tensão de 32,5 kV e corrente de 25,0 mA. As varreduras foram feitas, em sua maioria, no intervalo de 4 a 80° (2θ), com velocidade de 4° (2θ)/min.

O silício foi usado como padrão interno ou externo, dependendo da conveniência da medida.

4.3.6 Difração de raios X em incidência rasante (GIXRD)

A difração de raios X em baixo ângulo foi realizada em um equipamento da Rigaku Corporation, modelo Ultima IV, com tubo de cobre ($\text{Cu K}\alpha = 1,540562 \text{ \AA}$) e filtro de níquel, tensão de 40 kV e corrente de 30 mA. As varreduras foram feitas no intervalo de 10 a 100° (2θ), com passo de 0,03 e ângulo de 3° . Em todas as amostras analisadas, fez-se a coleta de dados tanto na face pintada quanto na face oposta (substrato), como branco analítico.

4.3.7 Espectroscopia Mössbauer do ^{57}Fe em geometria de transmissão (MS)

As medidas Mössbauer em geometria de transmissão foram realizadas em espectrômetros convencionais com aceleração constante de fontes de ^{57}Co em matriz de Rh e $\sim 25 \text{ mCi}$ de atividade. Os deslocamentos isoméricos foram corrigidos em relação ao αFe , padrão também usado para a calibração da escala de velocidade Doppler. A maioria das medidas foi feita à temperatura ambiente, $\sim 298 \text{ K}$, embora, eventualmente, criostatos de banho, com nitrogênio líquido, tenham sido usados, para medidas a 110 K e 80 K , e um refrigerador a hélio, para medidas a 21 K e 20 K . Os dados coletados foram ajustados por um algoritmo pelo método dos mínimos quadrados, com o uso do programa de computador NORMOS-90³.

As amostras de pinturas rupestres foram analisadas da forma como foram coletadas no campo (em pequenos fragmentos de rocha, contendo uma finíssima camada de tinta pré-histórica) e a superfície contendo o material pigmentante foi posta na direção da fonte radioativa.

4.3.8 Espectroscopia Mössbauer de elétrons de conversão (CEMS)

Espectros Mössbauer também foram obtidos com um espectrômetro em geometria de retroespalhamento para elétrons de conversão, equipado com uma fonte de ^{57}Co em matriz de Rh e $\sim 80 \text{ mCi}$ de atividade. Todas as medidas de CEMS foram realizadas à temperatura ambiente, $\sim 298 \text{ K}$. A correção dos deslocamentos isoméricos igualmente foi feita em relação ao αFe , mesmo padrão usado para a calibração da escala de velocidade Doppler. O ajuste dos

³ Programa de computação escrito por R. A. Brand, Laboratorium für Angewandte Physik, Universität Duisburg, D-47048, Duisburg-Germany.

dados experimentais também foi efetuado com o uso do programa de computador NORMOS-90.

4.3.9 Magnetização de saturação (σ)

As medidas de magnetização de saturação foram feitas usando-se um magnetômetro portátil (COEY *et al.*, 1992), com um campo magnético fixo de 0,3 tesla, produzido por um ímã permanente em configuração de “cilindro mágico”, construído de uma liga polimerizada de Nd-Fe-B. Neste equipamento, a amostra, em tubo plástico semitranslúcido, é deixada passar na cavidade do cilindro e o sinal de tensão elétrica, induzida nas bobinas coletoras, é analisado por um circuito eletrônico digital. O valor do momento de dipolo magnético correspondente, da amostra, é apresentado em visor de cristal líquido, diretamente em unidades consistentes com o Sistema Internacional, $\mu\text{J T}^{-1}$. Conhecendo-se a massa da amostra, a magnetização é deduzida.

Para a determinação da magnetização de saturação das amostras, pesou-se aproximadamente 0,0250 g de níquel metálico, utilizado como padrão ($\sigma = 55 \text{ J T}^{-1} \text{ kg}^{-1}$), e aproximadamente, 0,1000 g das amostras. Foram feitas 30 leituras do padrão e das amostras respectivas, para se assegurar da reprodutibilidade dos resultados. O cálculo da magnetização de saturação das amostras foi então realizado considerando-se o valor médio das 30 leituras efetuadas.

4.3.10 Reação com tiocianato

A análise química qualitativa, para verificar a presença de Fe^{3+} nas amostras, consistiu de ataque ácido com $\text{HCl } 6 \text{ mol L}^{-1}$, durante 3 h, e posterior acréscimo do agente complexante, $\text{NH}_4\text{SCN } 1 \text{ mol L}^{-1}$. O produto resultante da reação foi investigado por espectroscopia de absorção molecular na região ultravioleta visível.

4.3.11 Espectroscopia de absorção molecular na região ultravioleta-visível (UV-Vis)

Os espectros eletrônicos foram coletados em um espectrofotômetro Hitachi de feixe duplo no tempo, modelo U-3000, operando com lâmpadas de deutério e tungstênio, troca de

lâmpadas em $\lambda = 350,00$ nm, aberturas de fenda de 1 e 2 nm, voltagem de 200 V e cubetas de quartzo de 1 cm de caminho óptico, como recipientes para leitura experimental. As varreduras foram realizadas geralmente no intervalo de 1.000 a 200 nm, com velocidade de 600 nm min^{-1} , obedecendo a intervalos de amostragem de 1 nm.

4.3.12 Análise elementar de carbono, hidrogênio e nitrogênio (CHN)

Os dados de carbono, hidrogênio e nitrogênio foram coletados em um analisador elementar CHNS/O Perkin Elmer, modelo 2400 Series II, com as amostras acondicionadas em cadinhos de estanho.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Foram analisadas 70 amostras oriundas de 20 sítios arqueológicos (14 situados no Piauí, 3 na Bahia, 1 no Ceará (totalizando 18 sítios do Nordeste do Brasil) e 2 procedentes do Parque Nacional Perito Moreno, da Argentina). Além destas, investigou-se mais 4 amostras de pigmentos minerais naturais (2 dos Picos dos André, área rural do município de Castelo do Piauí; 1 do Centro-Norte do Piauí, que estava sob a guarda do Núcleo de Antropologia Pré-Histórica (NAP) da Universidade Federal do Piauí (UFPI); 1 da Serra da Capivara), coletados de jazidas de diferentes regiões do Piauí.

Os resultados e as discussões sobre tais análises são apresentados a seguir, por sítio arqueológico.

5.1 Arco do Covão

Os cortes estratigráficos (Figura 29) permitiram observar que as camadas de tinta das pinturas rupestres avermelhadas do sítio Arco do Covão possuem diferentes espessuras.

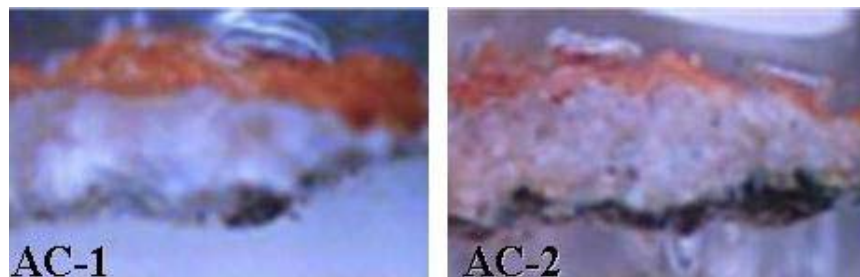


Figura 29 – Cortes estratigráficos das amostras AC-1 e AC-2. Arco do Covão, Caxingó, Piauí.

As micrografias de microscopia eletrônica de varredura, ilustradas na Figura 30, evidenciaram a morfologia dos filmes pictóricos e revelaram a presença de fibras cilíndricas, semelhantes a microrraízes (A-C, amostra AC-1; E, amostra AC-2) e de partículas de hematita (B-D, amostra AC-1; F-G, amostra AC-2; H, amostra AC-3; I, amostra AC-9), com formas e tamanhos variados.

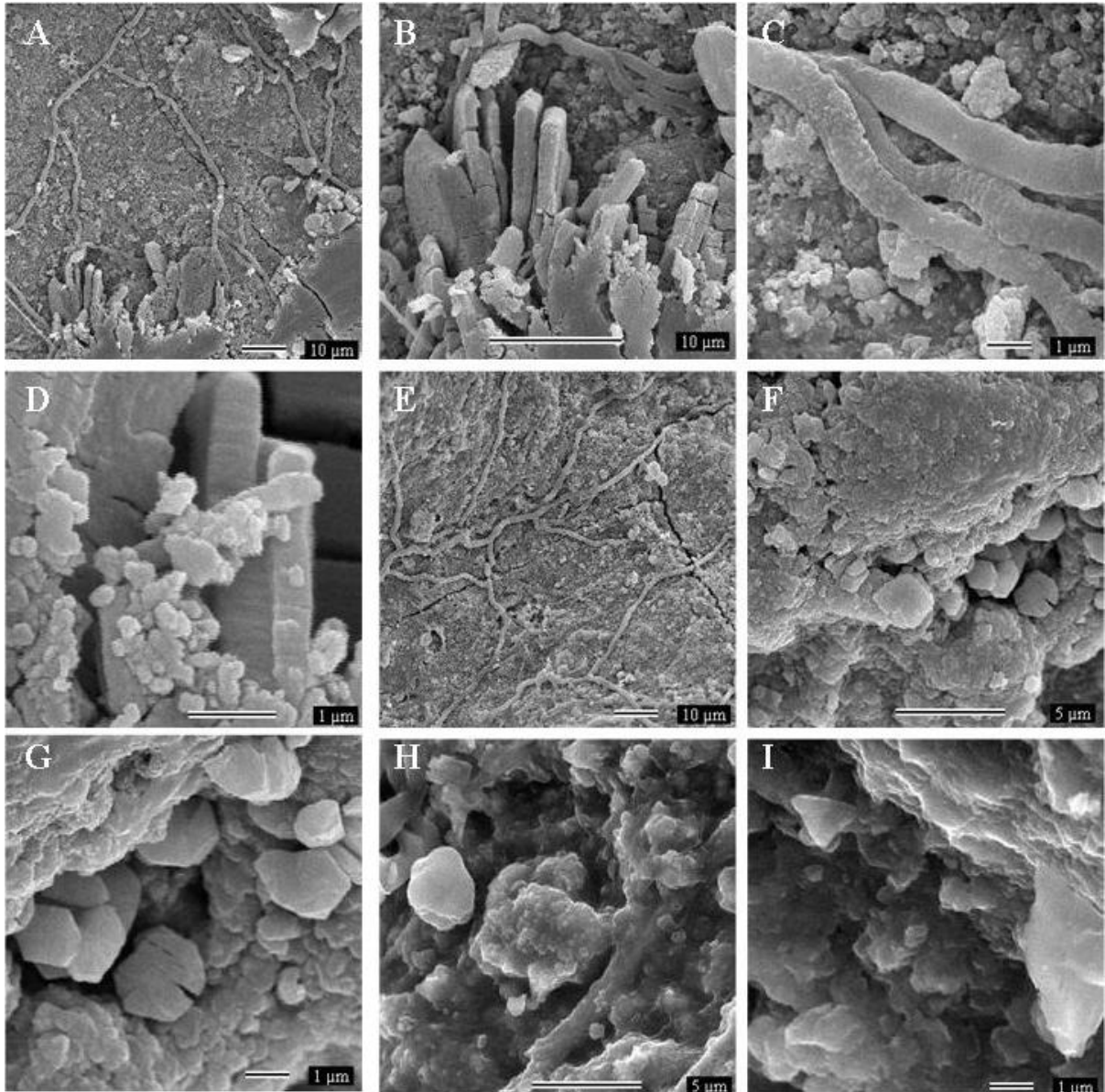


Figura 30 – Micrografias de MEV das amostras AC-1 (A-D), AC-2 (E-G), AC-3 (H) e AC-9 (I). Arco do Covão, Caxingó, Piauí.

A microanálise permitiu detectar os pontos de concentração do mineral responsável pela cor vermelha do pigmento das pinturas rupestres do paredão rochoso. Nos espectros EDS da Figura 31 (A, B, D e F) verifica-se um pico bem definido, evidenciando a presença do ferro no pigmento, além dos elementos químicos característicos dos silicatos constituintes do substrato rochoso. O cloro, presente na amostra AC-1 (Figura 31A), foi atribuído à efluorescência salina sobre a pintura e o fósforo, em maior quantidade nas amostras AC-1 e AC-2 (Figura 31 A e B), é indicativo de muita matéria orgânica sobre os grafismos. Embora essas amostras tenham sido metalizadas com carbono, como pode ser constatado pelo sinal testemunho na Figura 31 (B, D-F), pôde-se verificar com segurança que os tubos cilíndricos observados na análise por MEV (Figura 30, A-C e E) são constituídos por carbono, conforme

se observa nas Figuras 30A (espectro de área com pintura rupestre e fibra cilíndrica) e 30C (análise pontual diretamente no material fibroso).

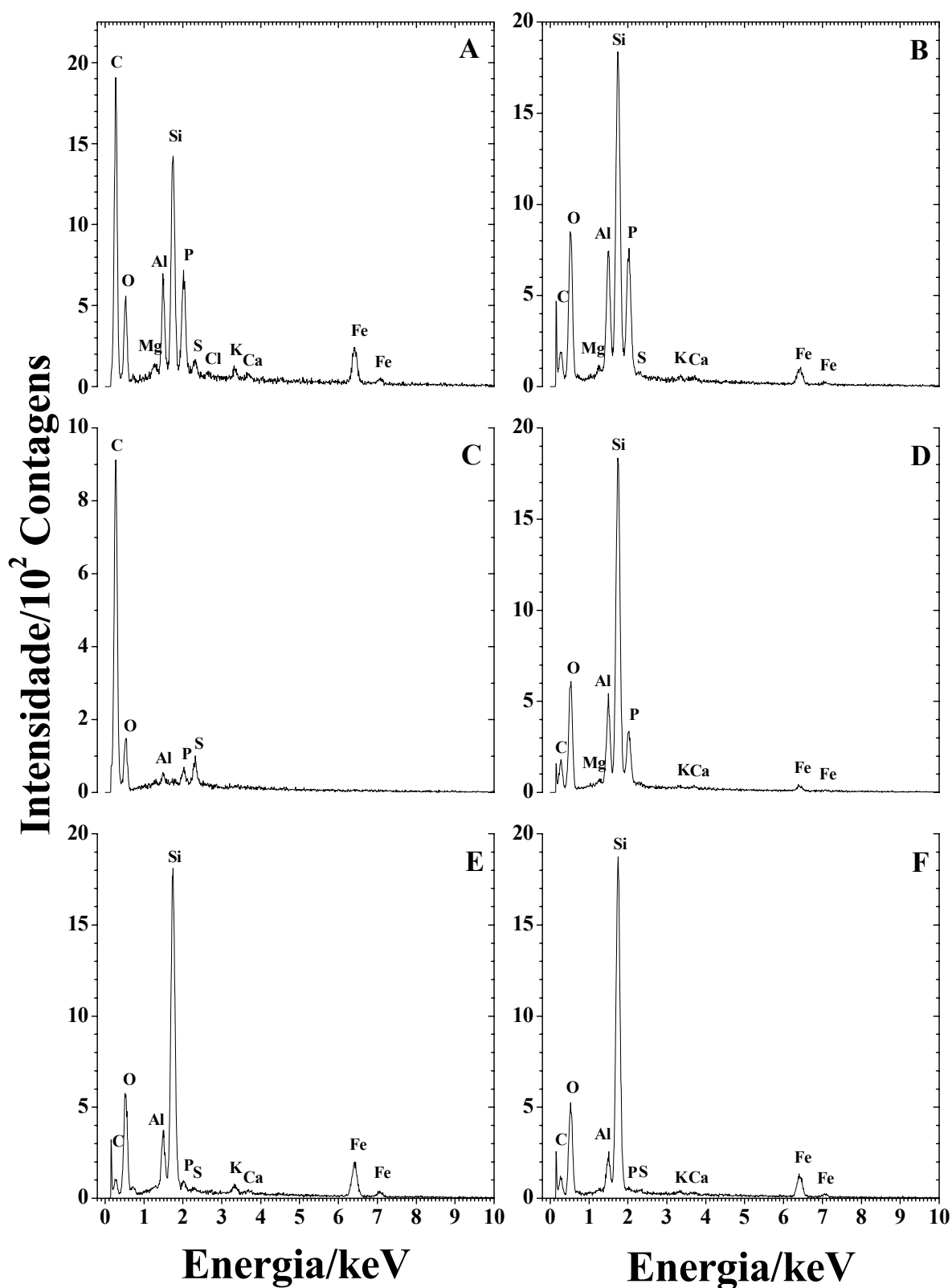


Figura 31 – Espectros EDS das amostras AC-1 (A), AC-2 (B), AC-3 (C e D), AC-6 (E) e AC-9 (F). Arco do Covão, Caxingó, Piauí.

O espectro Mössbauer da amostra AC-2 a 298 K (Figura 32) mostrou um duplete central intenso característico de Fe^{3+} . Apesar da elevada dispersão dos dados experimentais, o esboço das linhas de absorção de um sexteto sugere a presença de hematita (correspondendo a aproximadamente 18% de todo o ferro presente na amostra), com um valor de campo magnético hiperfino (B_{hf}) de $\sim 51,1$ tesla, típico deste mineral, conforme Cornell e Schwertmann (2003).

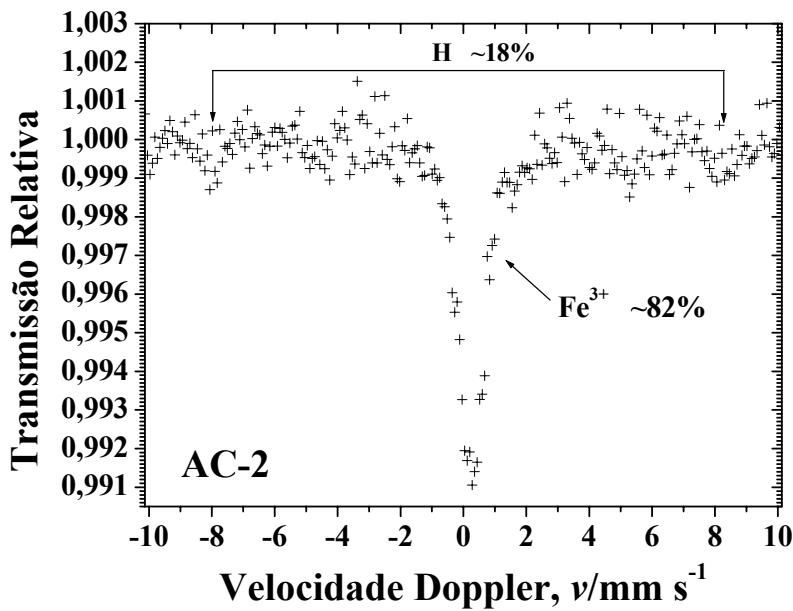
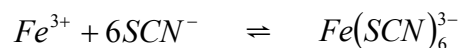


Figura 32 – Espectro Mössbauer da amostra AC-2, obtido a 298 K, e detalhe de pinturas rupestres do Arco do Covão, Caxingó, Piauí. H = Hematita.

A reação do fino filme de tinta vermelha das pinturas rupestres com o tiocianato também apontou a ocorrência de ferro trivalente, originando um complexo de coloração vermelho-intensa. A equação química a seguir representa a reação de formação do complexo colorido (BACCAN *et al.*, 1990; CAVALCANTE *et al.*, 2005; CAVALCANTE; LAGE; FABRIS, 2008):



O teste é altamente sensível para indicar a presença de Fe^{3+} , não sofrendo interferência de outros cátions, incluindo Fe^{2+} , e é feito em meio ácido, para minimizar a hidrólise de Fe^{3+} .

O espectro eletrônico da espécie colorida é apresentado na Figura 33, mostrando a banda de absorção característica desse complexo de transferência de carga (SKOOG *et al.*, 2006), o qual mostra o máximo de absorção próximo de 480 nm. Um ensaio analítico

semelhante foi realizado com o suporte rochoso e o resultado comprovou que o ferro encontrado era de fato pertencente ao pigmento e não oriundo da rocha.

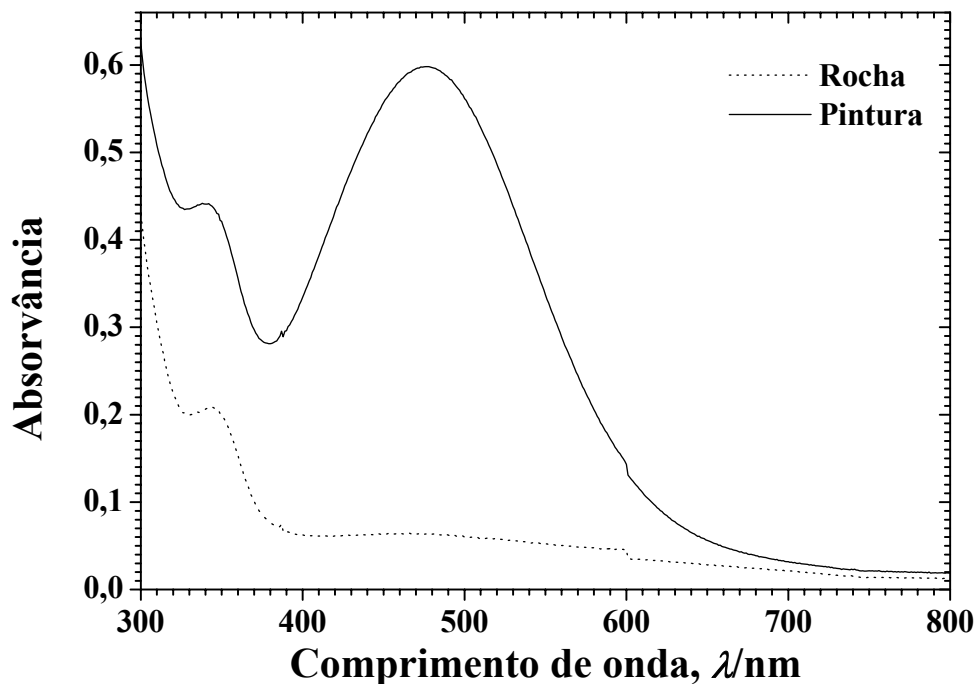


Figura 33 – Espectro eletrônico do complexo colorido obtido da reação de pintura rupestre vermelha com tiocianato em meio ácido e espectro do suporte rochoso, coletado nas mesmas condições, para comparação. Arco do Covão, Caxingó, Piauí.

Fazendo-se uma relação com o espectro Mössbauer, os dados gerais permitem sugerir com relativa segurança que o sinal do duplete de Fe^{3+} é devido a uma população de hematitas com tamanhos de partículas bem menores daquelas que exibiram sexteto à temperatura ambiente, mesmo que com elevada dispersão dos pontos experimentais.

5.2 Pedra do Cantagalo I

A composição química elementar de nove amostras, obtida por fluorescência de raios X, está apresentada na Tabela 2, do que se pode inferir a ocorrência majoritária de minerais silicatados ricos em alumínio e fósforo. Menção especial deve ser dada ao teor de ferro da amostra PCI-03 de 20,57(2) massa% (composição, aqui, expressa como Fe_2O_3), enquanto o teor natural de ferro na rocha (amostra PCI-17) é inferior a 0,2 massa%. O curioso é que se trata de uma amostra de pintura rupestre preta. A amostra PCI-20 é um ocre vermelho preparado pelo homem pré-histórico, com teor de ferro de 72,12(5) massa%.

Uma inspeção dos valores constantes na Tabela 2 permite sugerir a existência de eflorescências salinas ricas em alumínio, fósforo, enxofre, cálcio e potássio.

Tabela 2 – Composição química elementar*, determinada por EDXRF, expressa em proporção em massa, na forma do óxido do elemento correspondente. Pedra do Cantagalo I, Piripiri, Piauí.

	Teor de óxidos/massa%								
	PCI-03	PCI-04	PCI-05	PCI-06	PCI-07	PCI-08	PCI-10	PCI-17	PCI-20
SiO ₂	17,3(3)	35,8(4)	19,7(3)	26,6(3)	45,7(3)	27,8(3)	13,3(2)	74,9(3)	16,68(9)
Al ₂ O ₃	28(1)	16(1)	24(1)	24(1)	31,7(9)	32(1)	26(1)	14,1(4)	8,8(1)
P ₂ O ₅	13,2(1)	19,2(2)	9,8(1)	14,4(2)	7,7(1)	7,1(1)	44,4(2)	6,86(7)	0,20(1)
Fe ₂ O ₃	20,57(2)	4,804(9)	4,566(8)	5,064(7)	0,720(2)	7,208(9)	5,176(7)	0,160(1)	72,12(5)
SO ₃	15,86(8)	17,2(1)	29,6(1)	21,7(1)	9,97(6)	19,56(8)	4,18(4)	1,15(2)	0,091(6)
K ₂ O	2,40(1)	0,627(9)	1,78(1)	3,30(2)	2,31(1)	3,62(2)	4,73(2)	0,740(5)	0,292(6)
TiO ₂	0,547(8)	0,921(9)	0,833(8)	0,629(6)	0,612(4)	0,570(6)	0,692(6)	1,553(7)	0,91(1)
CaO	1,93(1)	5,52(2)	9,03(2)	3,89(2)	1,255(7)	2,20(1)	0,906(7)	0,284(3)	0,194(4)
BaO	0,32(2)		0,18(2)	0,14(1)	0,054(8)	0,18(1)	0,21(1)		
ZrO ₂	0,107(1)	0,111(1)	0,99(1)	0,081(1)	0,024(1)	0,049(1)	0,135(1)	0,123(1)	0,063(1)
Cr ₂ O ₃	0,037(2)								0,085(3)
MnO	0,030(2)	0,023(2)	0,031(1)	0,019(1)	0,021(1)	0,028(1)	0,038(1)		0,248(4)
ZnO		0,008(1)	0,011(1)	0,008(1)	0,005(1)	0,009(1)	0,013(1)	0,004(1)	
CuO	0,008(1)	0,010(1)	0,009(1)			0,005(1)			
SrO	0,011(1)	0,005(1)	0,009(1)	0,009(1)	0,005(1)	0,010(1)	0,004(1)	0,003(1)	
SeO ₂					0,003(1)				
Tm ₂ O ₃							0,038(4)		
Y ₂ O ₃							0,004(1)	0,003(1)	
Cs ₂ O								0,125(5)	
NbO								0,001(1)	
Cl									0,31(2)

* Incertezas fornecidas pelo equipamento, de uma única sondagem analítica de cada amostra.

5.2.1 PCI-03 (Pintura preta)

A morfologia da amostra PCI-03 revelou-se bastante heterogênea, conforme pode ser observado nas micrografias de MEV ilustradas na Figura 34.

A microanálise por EDS do filme pictórico evidenciou que a tinta pré-histórica tanto é rica em ferro (Figura 35A) quanto em carbono (Figura 35 B e C). Os teores elevados de fósforo, enxofre, alumínio, cálcio e potássio (Figura 35 A e D), em algumas regiões da superfície da amostra, são indicativos da existência de eflorescências salinas sobre a pintura preta.

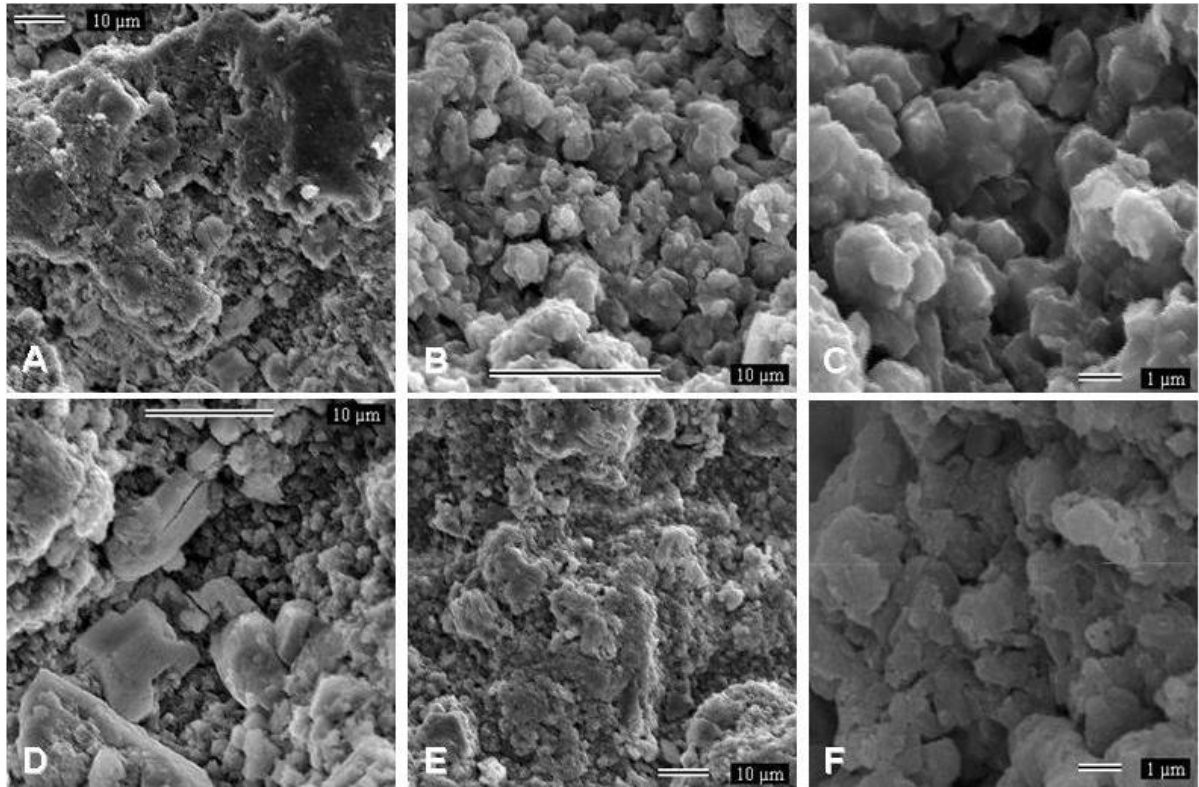


Figura 34 – Micrografias de MEV da amostra PCI-03. Pedra do Cantagalo I, Piripiri, Piauí.

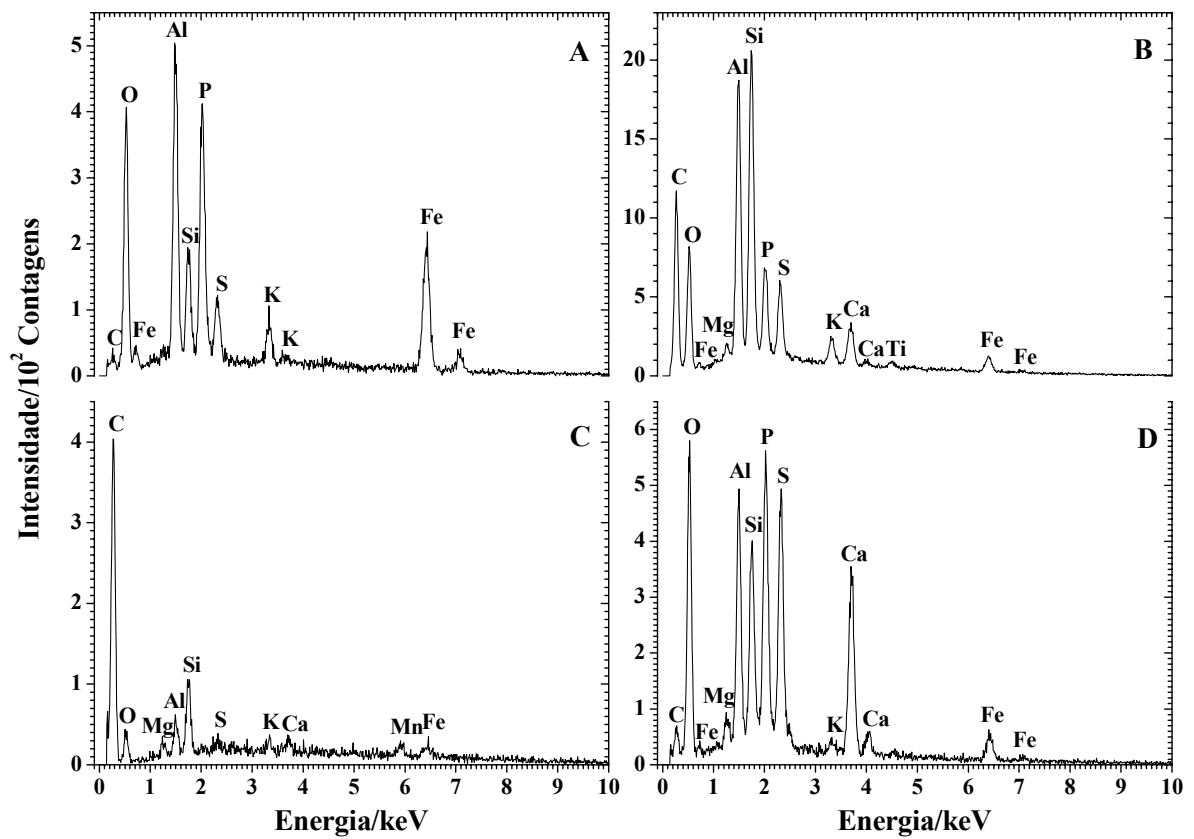


Figura 35 – Espectros EDS da amostra PCI-03. Pedra do Cantagalo I, Piripiri, Piauí.

A Figura 36A ilustra o espectro eletrônico da espécie colorida, obtida da reação da pintura rupestre com tiocianato em meio ácido, mostrando a banda de absorção característica do complexo ferro-tiocianato, com seu máximo de absorção próximo de 480 nm. Um ensaio analítico semelhante foi realizado com o suporte rochoso e o resultado comprovou que o Fe^{3+} detectado por EDS era de fato pertencente ao pigmento e não oriundo da rocha.

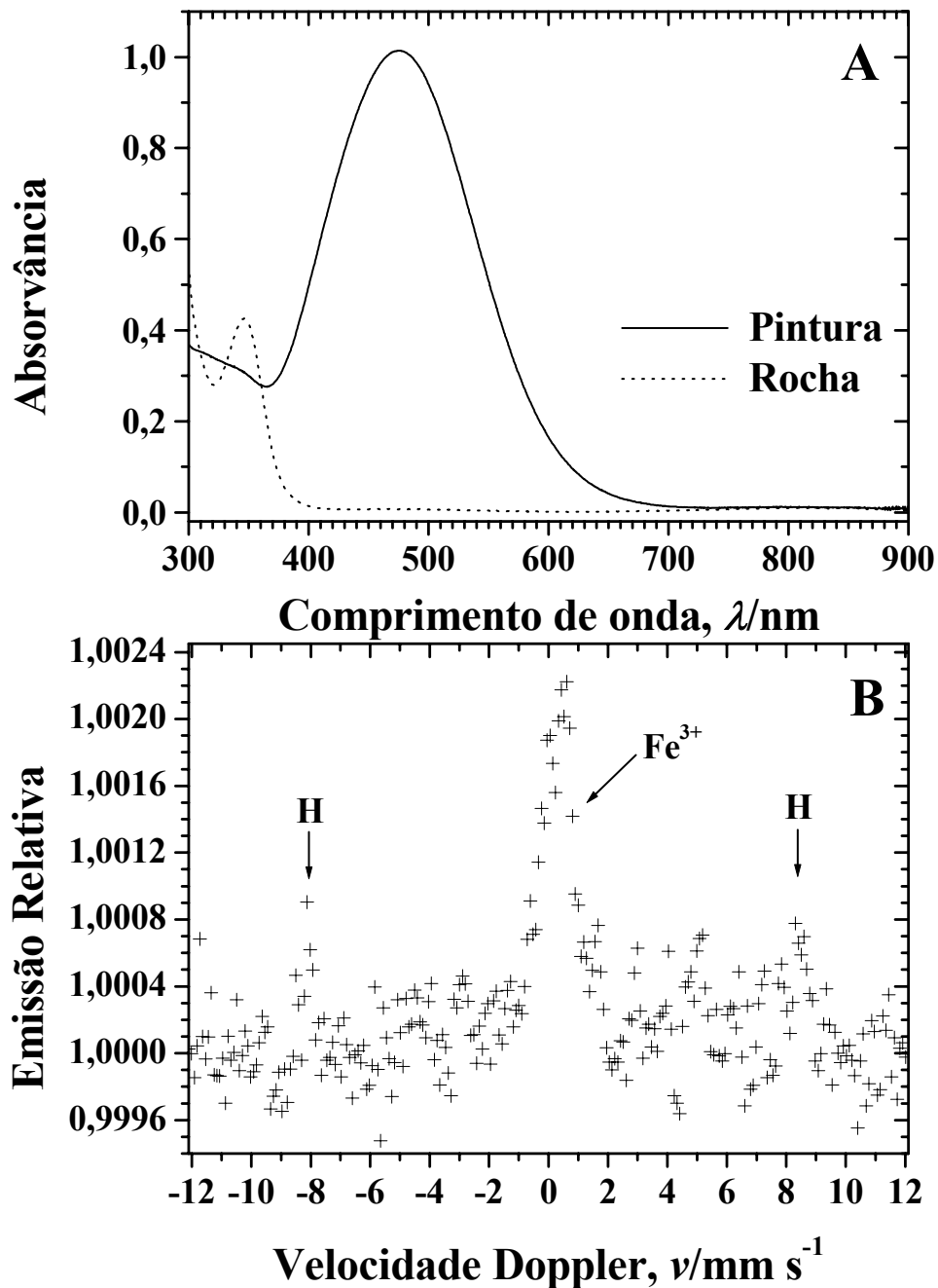


Figura 36 – A: Espectro eletrônico do complexo colorido obtido da reação da pintura rupestre com tiocianato em meio ácido e espectro do substrato rochoso, para comparação; B: Espectro Mössbauer (obtido por CEMS) da superfície pintada, coletado na temperatura ambiente. H = Hematita. Amostra PCI-03, Pedra do Cantagalo I, Piripiri, Piauí.

O espectro Mössbauer da superfície pintada (Figura 36B), obtido por CEMS, à temperatura ambiente, revelou linhas de absorção de um sexteto típico de hematita, além de um duplete central característico de Fe^{3+} . A elevada dispersão dos dados experimentais não permitiu que se fizesse um ajuste numérico dos dados com segurança.

As medidas de difração de raios X em incidência rasante (Figura 37) confirmaram que o filme pictórico é constituído de hematita, $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$, análise qualitativa feita por comparação com os dados da ficha JCPDS (1980) número 33-664. Observou-se também a existência de carbono, C (JCPDS # 26-1076), quartzo, SiO_2 (JCPDS # 46-1045), bem como das eflorescências salinas brushita, $\text{CaPO}_3(\text{OH}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (JCPDS # 11-293), gipsita, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (JCPDS # 33-311) e $\text{KAl}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ (JCPDS # 47-1885).

Os resultados das análises, de forma global, indicam que a pintura preta é constituída de uma mistura de hematita com carbono, presumivelmente carvão vegetal, e que há algumas eflorescências salinas oriundas de migração do suporte rochoso atualmente depositas sobre a camada de tinta.

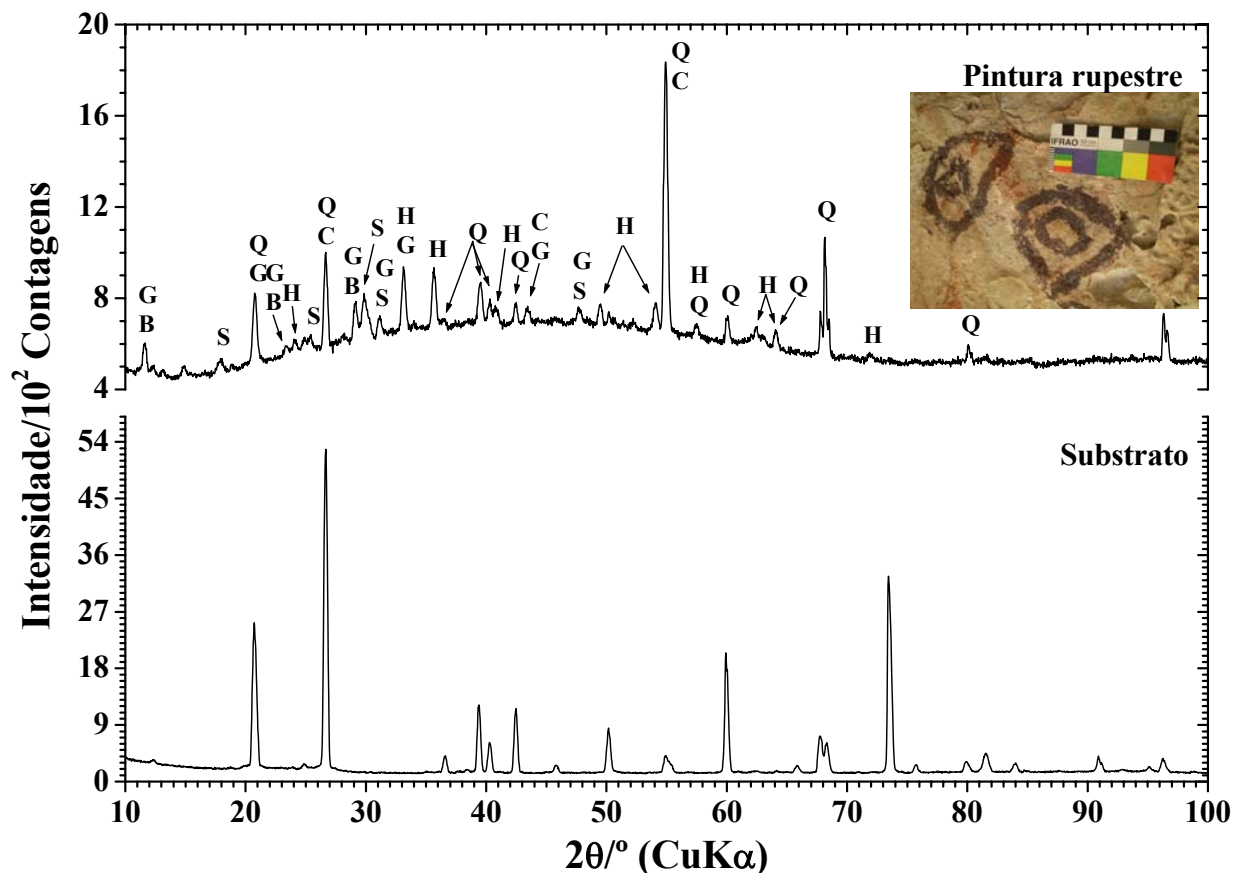


Figura 37 – Difratomogramas de raios X em incidência rasante da amostra PCI-03, superfície pintada e substrato rochoso. Detalhe do ponto de amostragem. H = hematita, $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$; C = carbono; Q = quartzo, SiO_2 ; B = brushita, $\text{CaPO}_3(\text{OH}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; G = gipsita, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; S = $\text{KAl}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$. Pedra do Cantagalo I, Piripiri, Piauí.

5.2.2 PCI-04 (Pintura amarela)

A microanálise por EDS evidenciou que a composição química elementar da amostra de pintura amarela PCI-04 é essencialmente formada por um pigmento à base de ferro (Figura 38A), mas também revelou a existência de eflorescências salinas ricas em enxofre, fósforo e cálcio sobre a camada de tinta (Figura 38C). O substrato rochoso é essencialmente formado por minerais silicatados ricos em alumínio (Figura 38D).

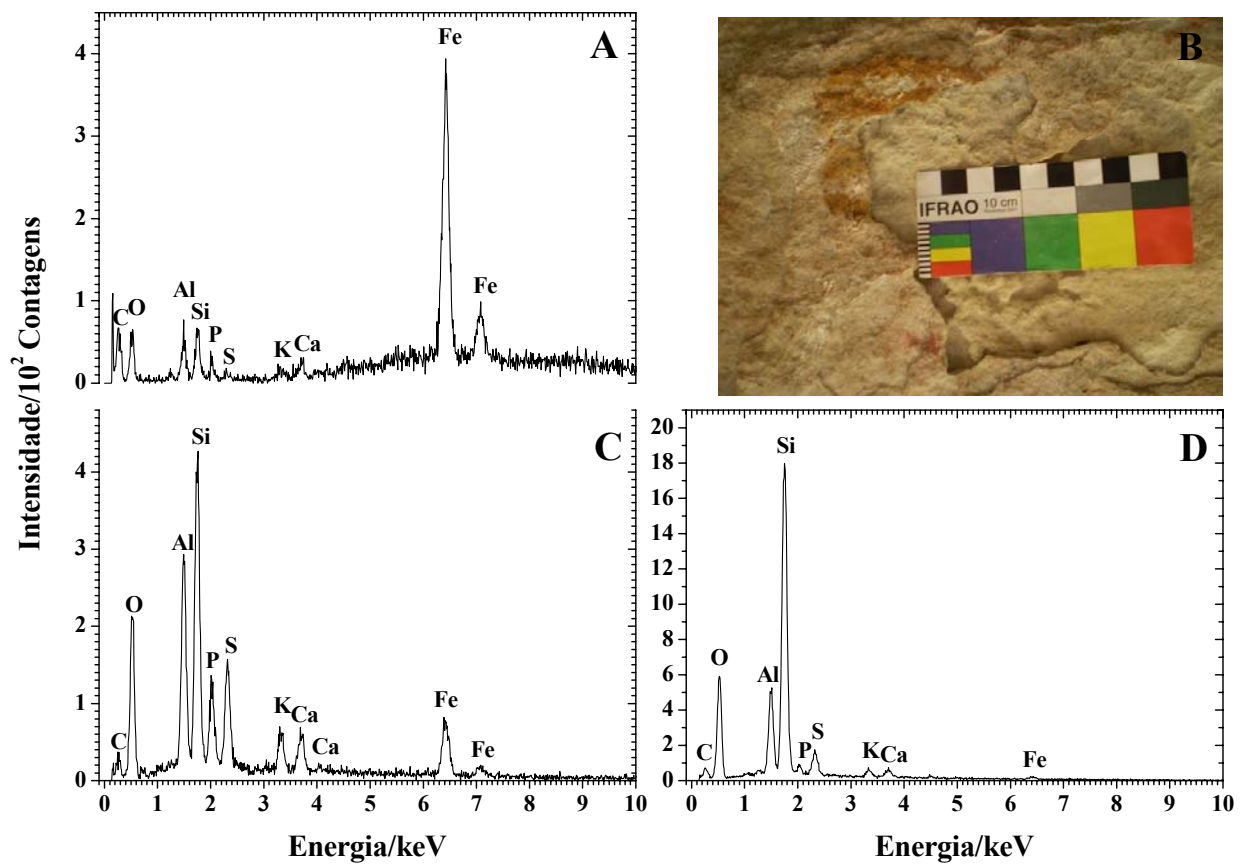


Figura 38 – Espectros EDS da amostra PCI-04 (A e C) e do substrato rochoso (D). Detalhe do ponto de coleta (B). Pedra do Cantagalo I, Piripiri, Piauí.

O espectro Mössbauer (Figura 39), obtido por CEMS, à temperatura ambiente, apresentou muita dispersão dos pontos experimentais e impossibilitou o ajuste numérico dos dados, para obtenção dos parâmetros hiperfinos. A feição espectral revelou um duplete central característico de Fe^{3+} e esboçou um sexteto com valor de campo magnético hiperfino próximo do esperado para a goethita.

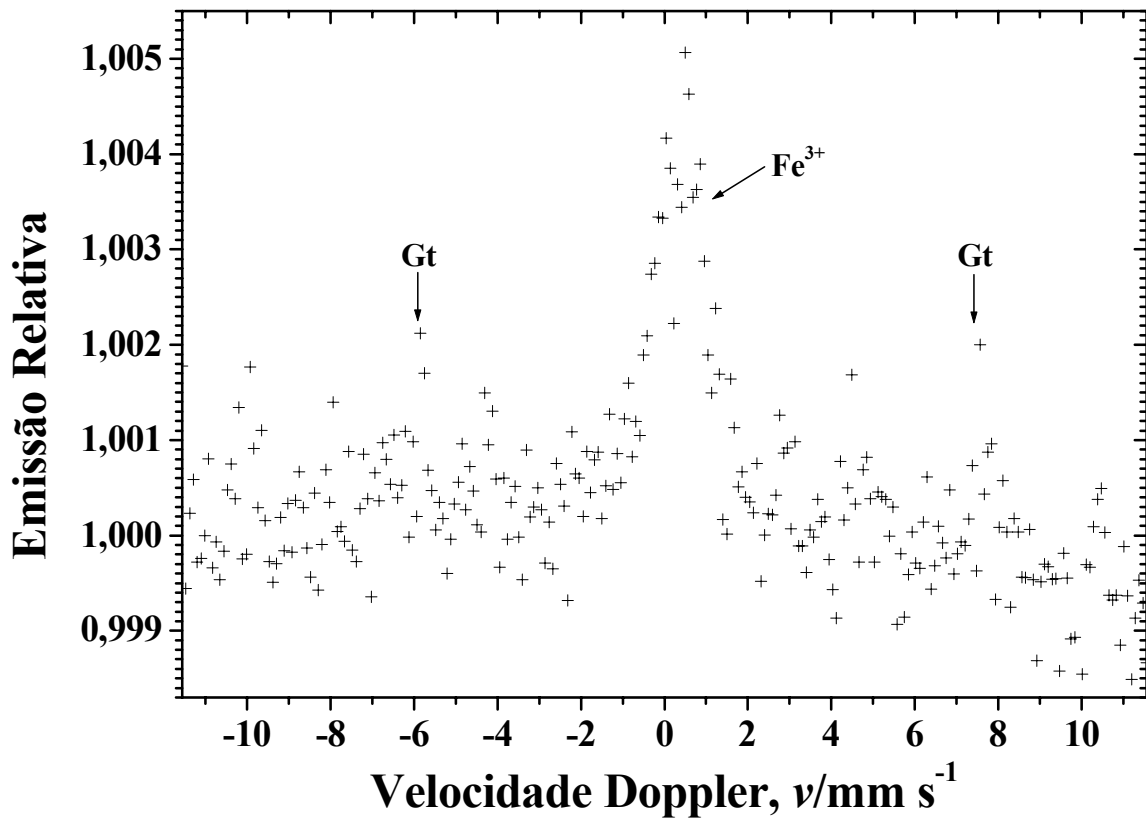


Figura 39 – Espectro Mössbauer (obtido por CEMS) da amostra PCI-04 à temperatura ambiente. Gt = goethita. Pedra do Cantagalo I, Piripiri, Piauí.

5.2.3 PCI-05 (Pintura vermelho-escura)

Os detalhes do relevo da camada de tinta foram observados por MEV (Figura 40), mostrando relativa heterogeneidade, com filmes de eflorescências salinas (Figura 40B) recobrando a pintura rupestre. Os concentrados com partículas de pigmento (Figura 40 D-F) foram observados alojados nos microporos da superfície do arenito suporte.

A microanálise por EDS evidenciou o ferro (Figura 41A) nas áreas de concentrados de partículas de pigmento e revelou sinais atribuídos a depósitos salinos (Figura 41 B-D) ricos em enxofre, cálcio e alumínio, sobre a pintura rupestre.

O espectro Mössbauer (Figura 42), coletado à temperatura ambiente, em geometria de transmissão, apresentou um sexteto com parâmetros hiperfinos (Tabela 3) característicos de assinatura de hematita, campo magnético hiperfino (B_{hf}) de 51,37(3) tesla, correspondendo a uma área subspectral relativa (AR) de 79(3)%. Além da hematita, há um esboço de um duplete central com deslocamento isomérico (δ), relativo ao αFe , de 0,301(8) mm s^{-1} , próprio de Fe^{3+} , correspondente a 21(1)% do ferro presente na amostra.

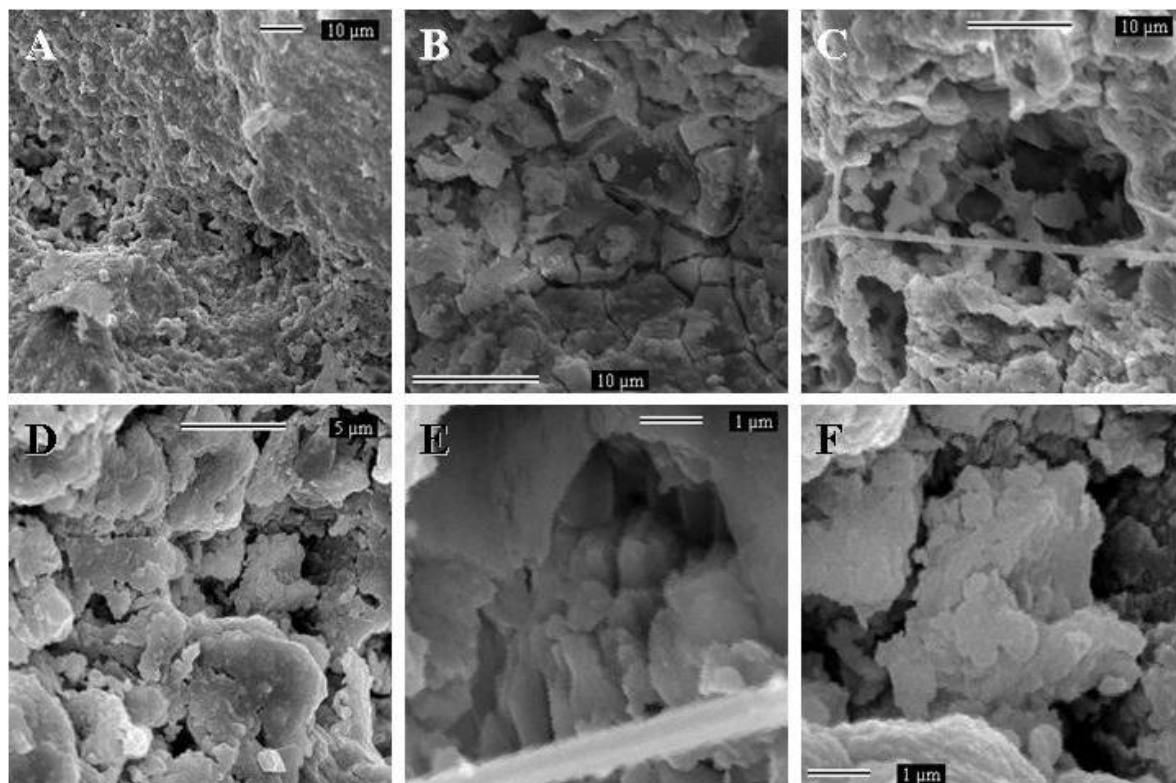


Figura 40 – Micrografias de MEV da amostra PCI-05, Pedra do Cantagalo I, Piripiri, Piauí.

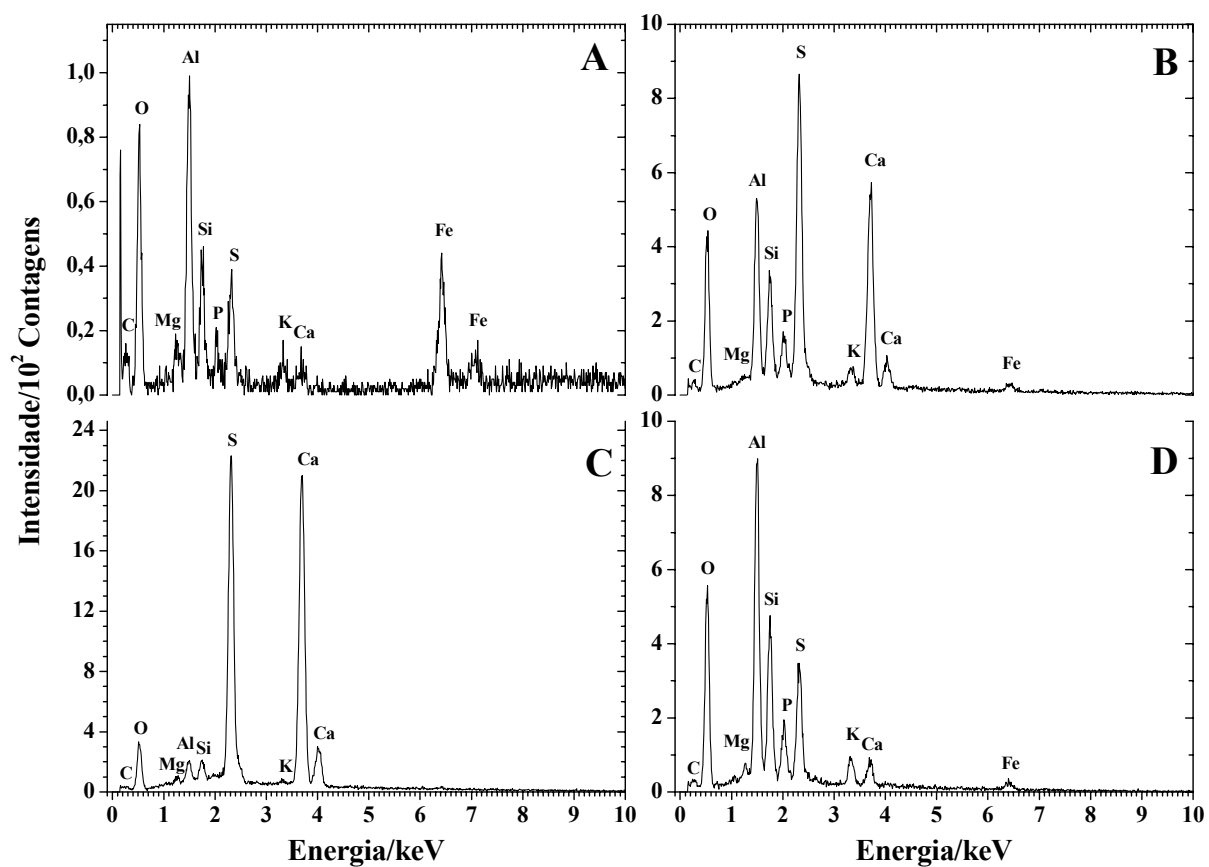


Figura 41 – Espectros EDS da amostra PCI-05, Pedra do Cantagalo I, Piripiri, Piauí.

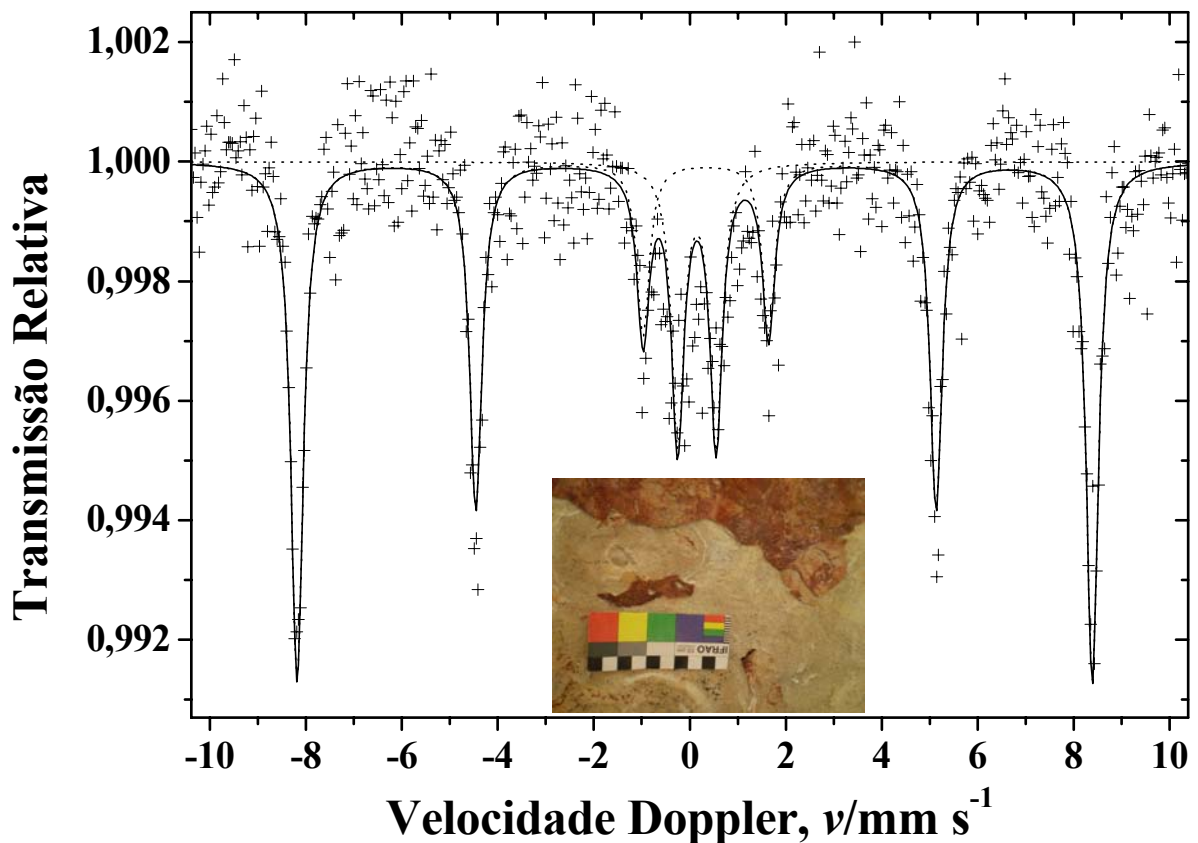


Figura 42 – Espectro Mössbauer a 298 K e detalhe do ponto de coleta da amostra PCI-05, Pedra do Cantagalo I, Piripiri, Piauí.

Tabela 3 – Parâmetros Mössbauer a 298 K. Amostra PCI-05, Pedra do Cantagalo I, Piripiri, Piauí.

Sítio do Fe	$\delta/\text{mm s}^{-1}$	$\varepsilon, \Delta/\text{mm s}^{-1}$	$\Gamma/\text{mm s}^{-1}$	B_{hf}/T	$AR/\%$
Hematita	0,372(4)	-0,234(9)	0,31(1)	51,37(3)	79(3)
Fe ³⁺	0,301(8)	0,80(1)	0,31 ^(*)		21(1)

δ = deslocamento isomérico relativo ao αFe ; ε = deslocamento quadrupolar; Δ = desdobramento quadrupolar; Γ = largura de linha a meia altura; B_{hf} = campo magnético hiperfino; AR = área subspectral relativa. ^(*) parâmetro fixado durante o ajuste não-linear pelo método dos mínimos quadrados.

As medidas de difração de raios X em incidência rasante (Figura 43) confirmaram que o pigmento da pintura vermelho-escuro é de fato hematita, $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ (JCPDS # 33-664) e revelaram também a existência de quartzo, SiO_2 (JCPDS # 46-1045), e ainda das eflorescências salinas brushita, $\text{CaPO}_3(\text{OH}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (JCPDS # 11-293), gipsita, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (JCPDS # 33-311) e $\text{KAl}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ (JCPDS # 47-1885).

O substrato rochoso, além de conter o quartzo, SiO_2 (JCPDS # 46-1045), também tem $\text{KAl}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ (JCPDS # 47-1885).

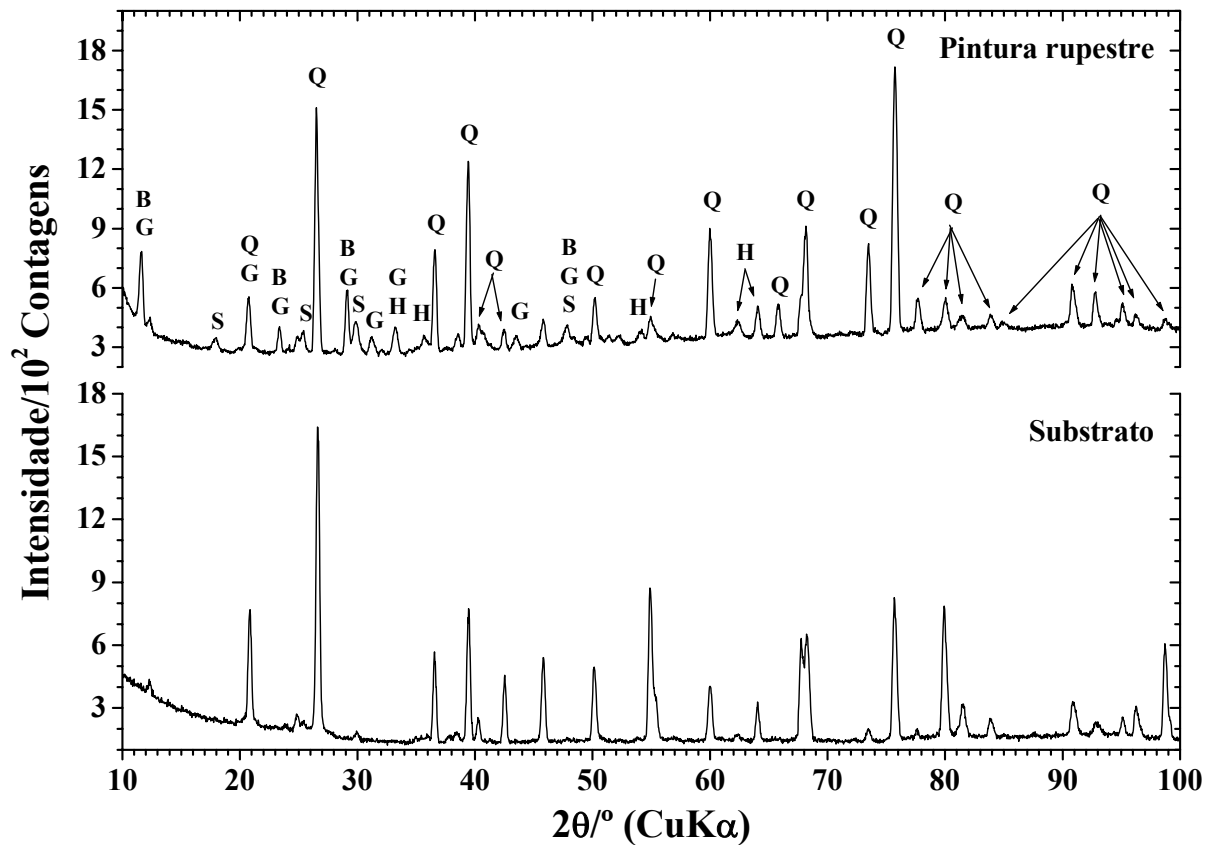


Figura 43 – Difratogramas de raios X em incidência rasante da amostra PCI-05, superfície pintada e substrato rochoso. H = hematita, $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$; Q = quartzo, SiO_2 ; B = brushita, $\text{CaPO}_3(\text{OH}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; G = gipsita, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; S = $\text{KAl}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$. Pedra do Cantagalo I, Piripiri, Piauí.

5.2.4 PCI-06 (Pintura alaranjada)

A composição química elementar da amostra PCI-06 obtida na microanálise por EDS evidenciou que o material pictórico é constituído essencialmente por minerais a base de ferro (Figura 44A), havendo outros compostos em muito baixo teor, provavelmente argilominerais, a supor pelos elementos químicos que acompanham o ferro. A inspeção da camada de tinta indica a existência de eflorescências salinas (Figura 44 C e D) ricas em enxofre, cálcio, alumínio, fósforo e potássio, sobre a pintura.

A reação do fino filme de tinta da pintura rupestre alaranjada com o tiocianato apontou a existência de ferro trivalente no material pigmentante. O espectro eletrônico do complexo formado no processo reacional pode ser observado na Figura 45.

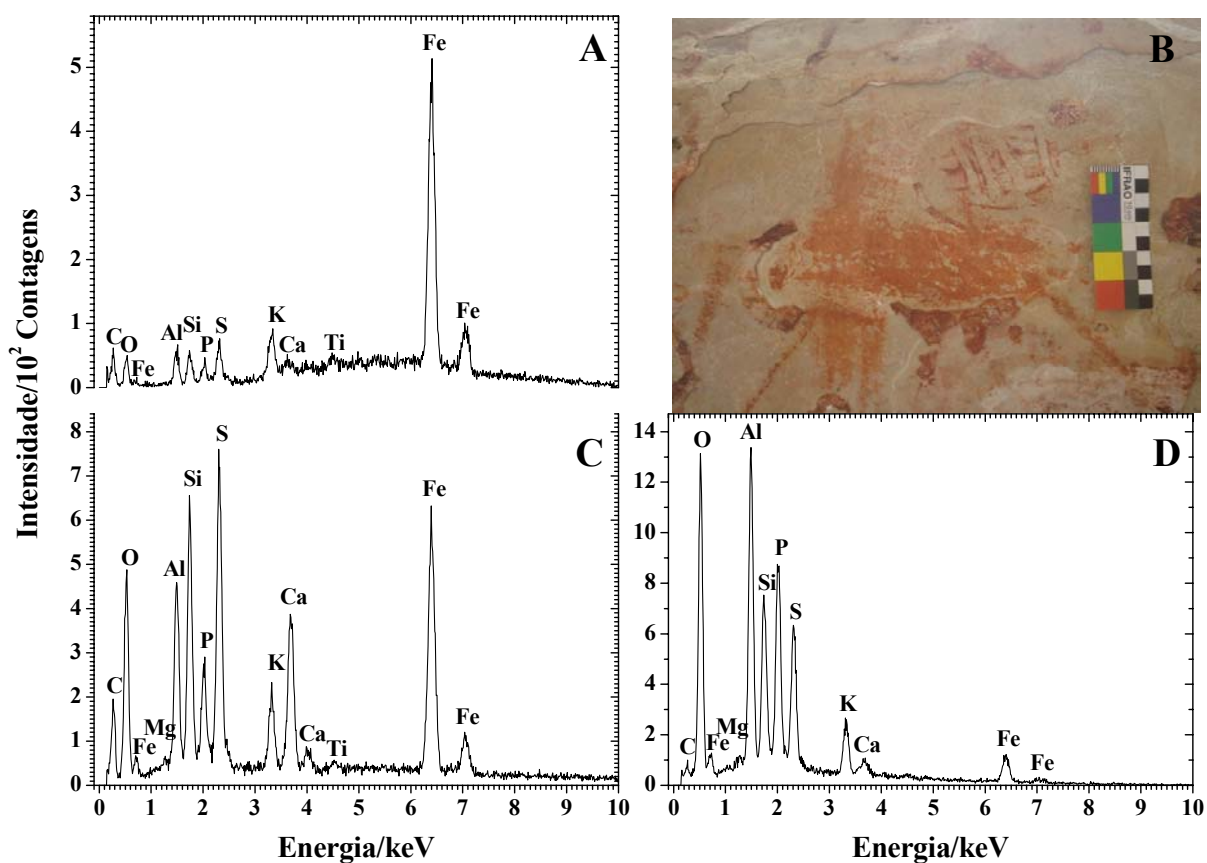


Figura 44 – Espectros EDS da amostra PCI-06 (A, C e D) e detalhe do ponto de coleta (B). Pedra do Cantagalo I, Piripiri, Piauí.

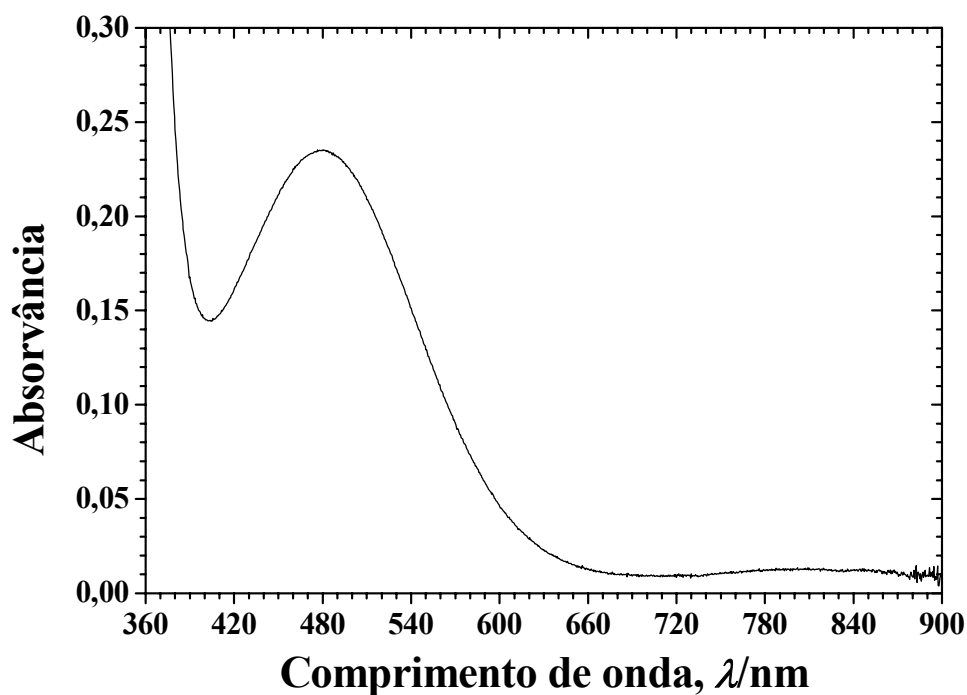


Figura 45 – Espectro eletrônico do complexo colorido obtido da reação da pintura rupestre com tiocianato em meio ácido. Amostra PCI-06, Pedra do Cantagalo I, Piripiri, Piauí.

5.2.5 PCI-07 (Pintura cinza, com sobreposição de tinta vermelho-escura)

As micrografias de MEV dessa amostra revelaram uma morfologia heterogênea, conforme pode ser constatado pela observação da Figura 46.

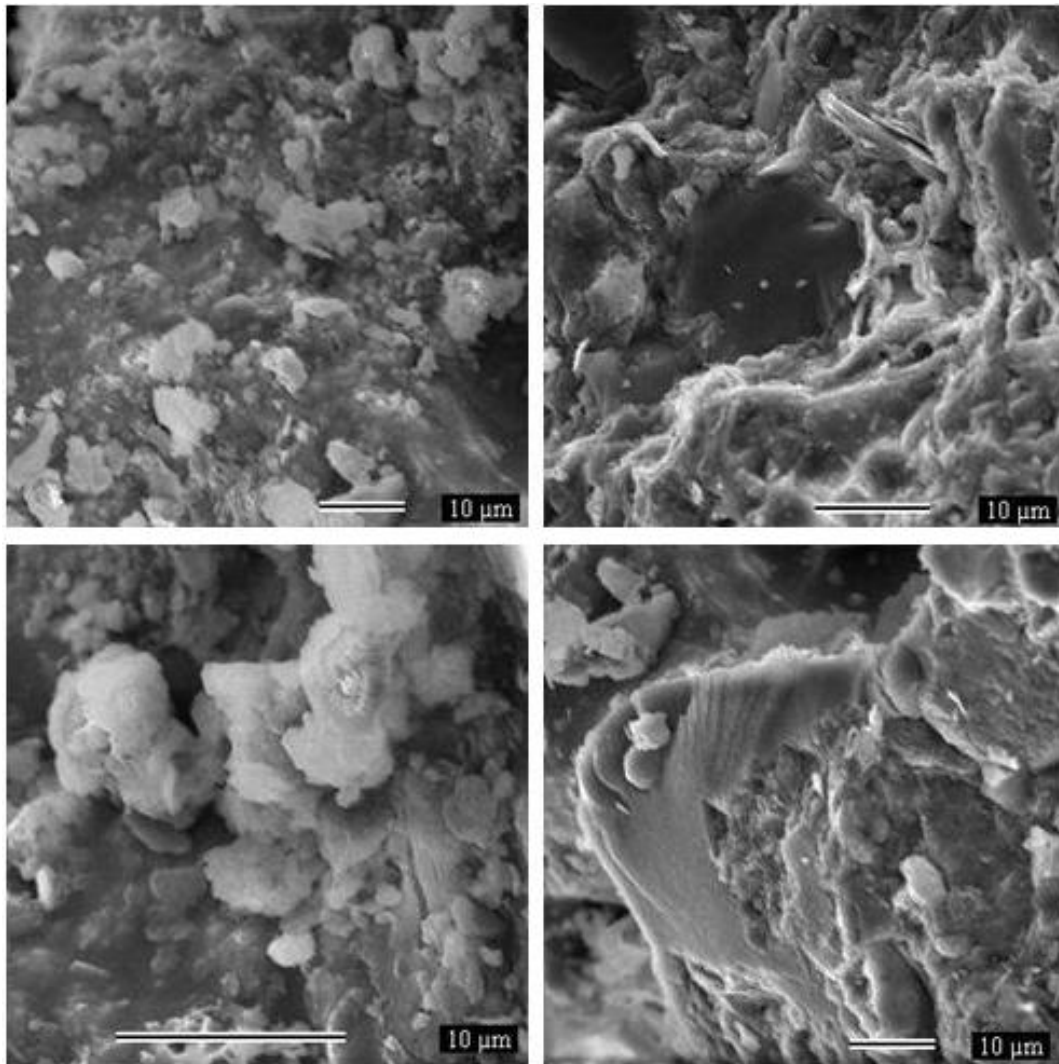


Figura 46 – Micrografias de MEV da amostra PCI-07, Pedra do Cantagalo I, Piripiri, Piauí.

A microanálise por EDS revelou que a superfície pintada é constituída por carbono, compostos contendo ferro e, predominantemente, por minerais ricos em silício, alumínio e oxigênio (Figura 47 A e C). Minerais ricos em magnésio (Figura 47D) também foram verificados e provavelmente pertencem ao sal depositado sobre a pintura. A presença de resíduos de carbono ao longo de toda a superfície pintada indica que este elemento deve ser parte constituinte do pigmento cinza, mas o ferro detectado foi atribuído aos resquícios de tinta vermelho-escura que se sobrepõem ao pigmento cinza.

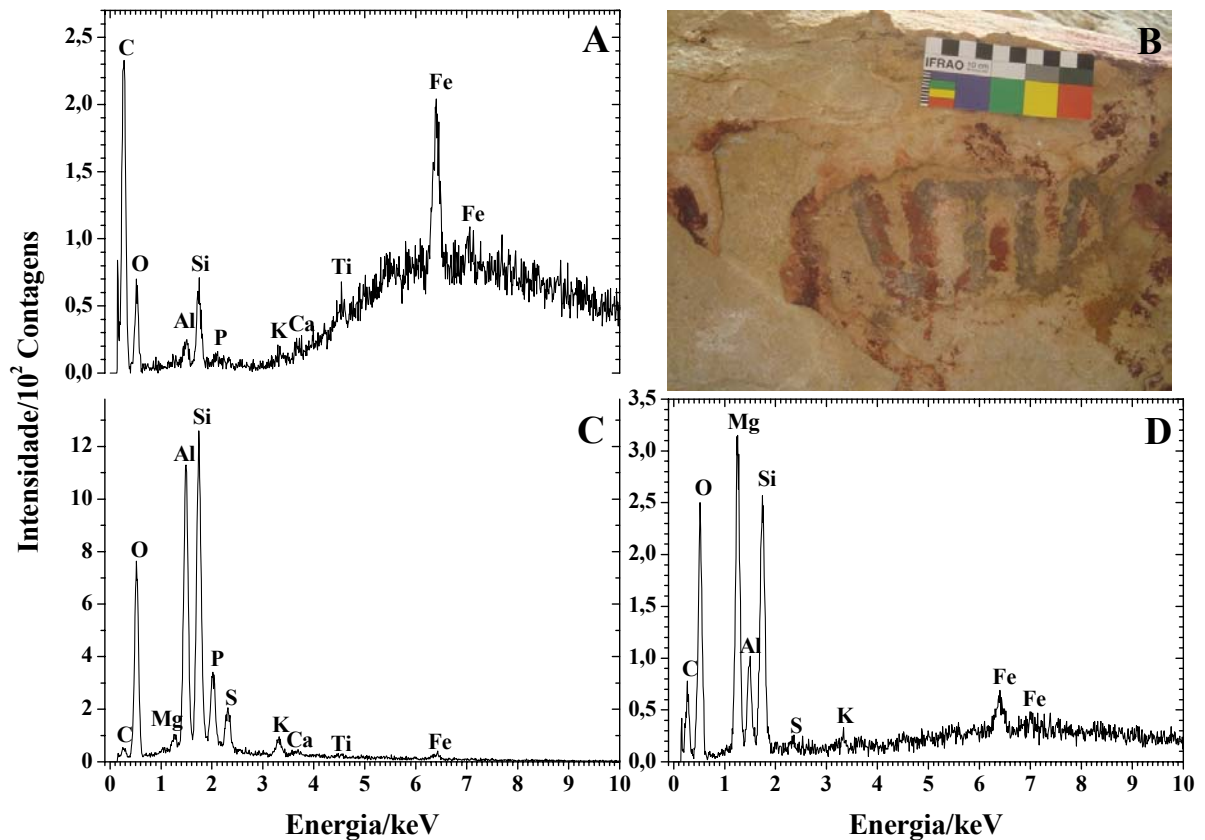


Figura 47 – Espectros EDS da amostra PCI-07 (A, C e D) e detalhe do ponto de coleta (B). Pedra do Cantagalo I, Piripiri, Piauí.

5.2.6 PCI-08 (Pintura rupestre na cor vinho)

A morfologia da amostra PCI-08 foi observada por MEV (Figura 48), verificando-se o relevo típico do arenito, recoberto por materiais de diferentes formas e tamanhos de partículas. Os concentrados de pigmentos estão alojados nos microporos superficiais e revelaram tamanhos de partículas relativamente homogêneos (Figura 48 E-I).

A microanálise por EDS apontou que as partículas de pigmento são essencialmente constituídas de um mineral rico em ferro (Figura 49A). Verificou-se também a existência de partículas formadas por enxofre, cálcio e oxigênio (Figura 49C), bem como de outros materiais ricos em alumínio e potássio, presentes ao longo de toda a superfície da amostra, mesmo em áreas que não continham pigmento (Figura 49D).

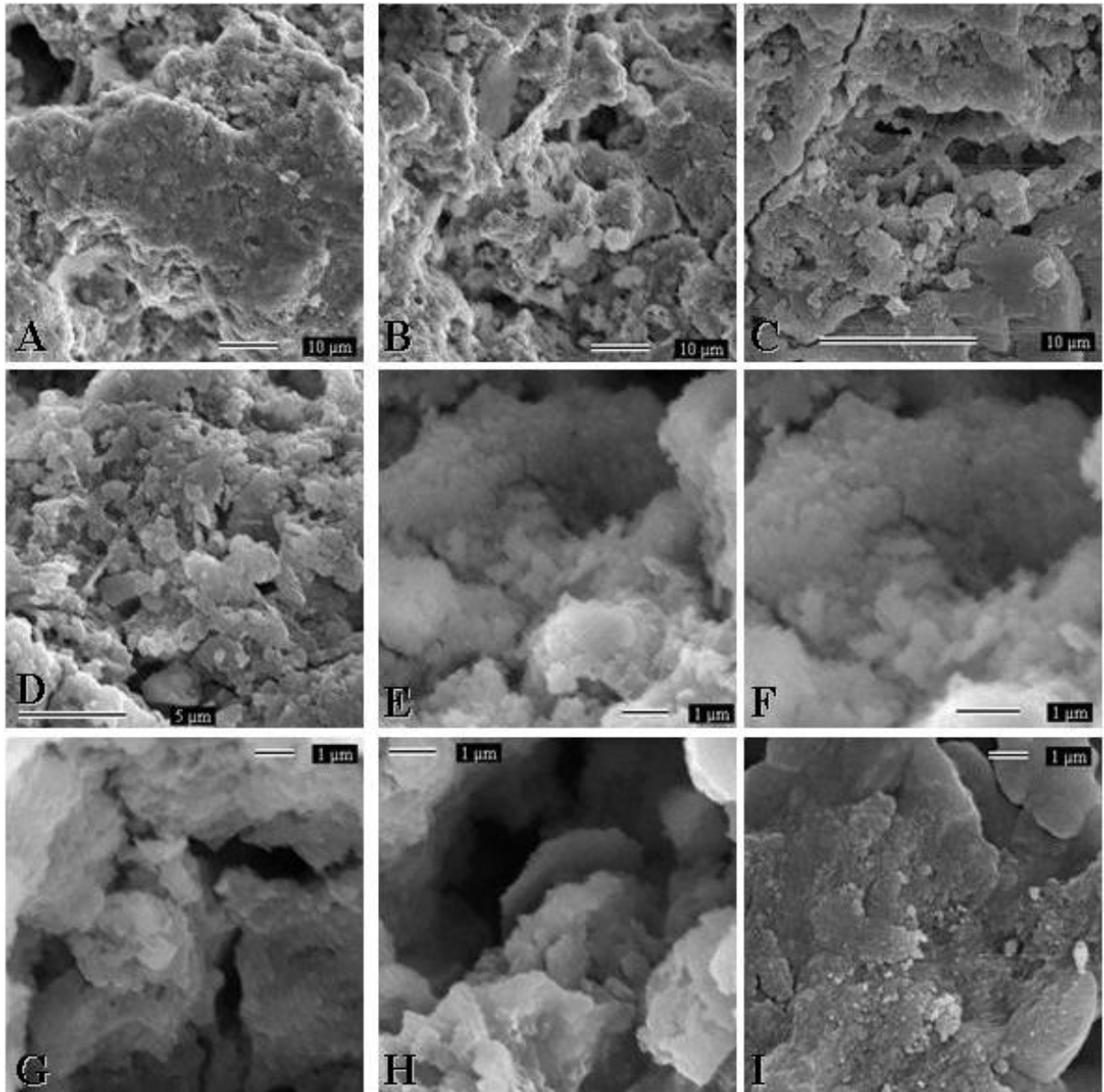


Figura 48 – Micrografias de MEV da amostra PCI-08. Pedra do Cantagalo I, Piripiri, Piauí.

O espectro Mössbauer a 298 K (Figura 50), coletado em geometria de transmissão, exibiu um sexteto, relativamente bem definido, com parâmetros hiperfinos típicos de hematita ($\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$), campo magnético hiperfino (B_{hf}) de 51,41(2) tesla, deslocamento isomérico (δ), relativo ao αFe , de 0,371(3) mm s^{-1} , deslocamento quadrupolar (ϵ) de -0,217(7) mm s^{-1} e largura de linha a meia altura (Γ) de 0,33(1) mm s^{-1} .

As medidas de difração de raios X em incidência rasante (Figura 51) confirmaram que o ornitomorfo na cor vinho foi pintado com hematita, $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ (JCPDS # 33-664) e revelaram também a existência de quartzo, SiO_2 (JCPDS # 46-1045), gipsita, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (JCPDS # 33-311) e de $\text{KAl}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ (JCPDS # 47-1885).

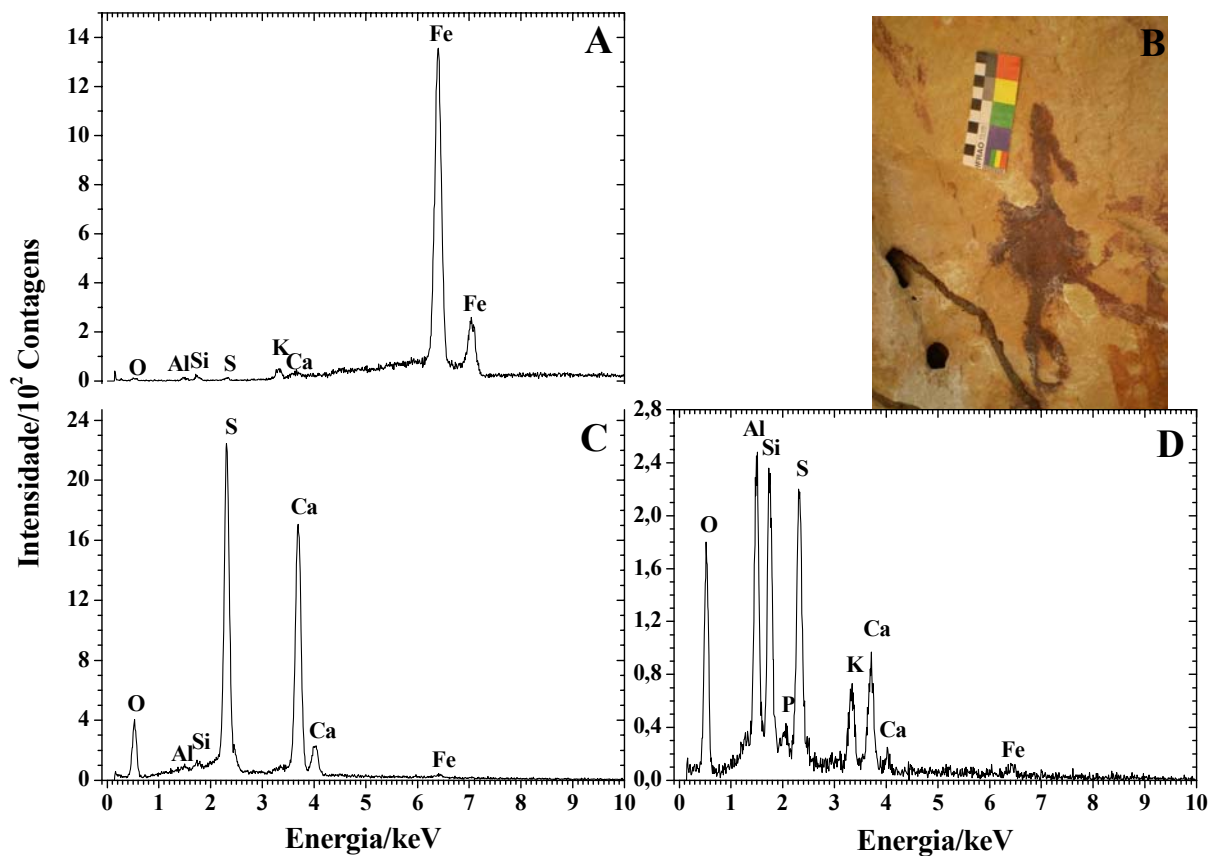


Figura 49 – Espectros EDS da amostra PCI-08 (A, C e D) e detalhe do ponto de coleta (B). Pedra do Cantagalo I, Piripiri, Piauí.

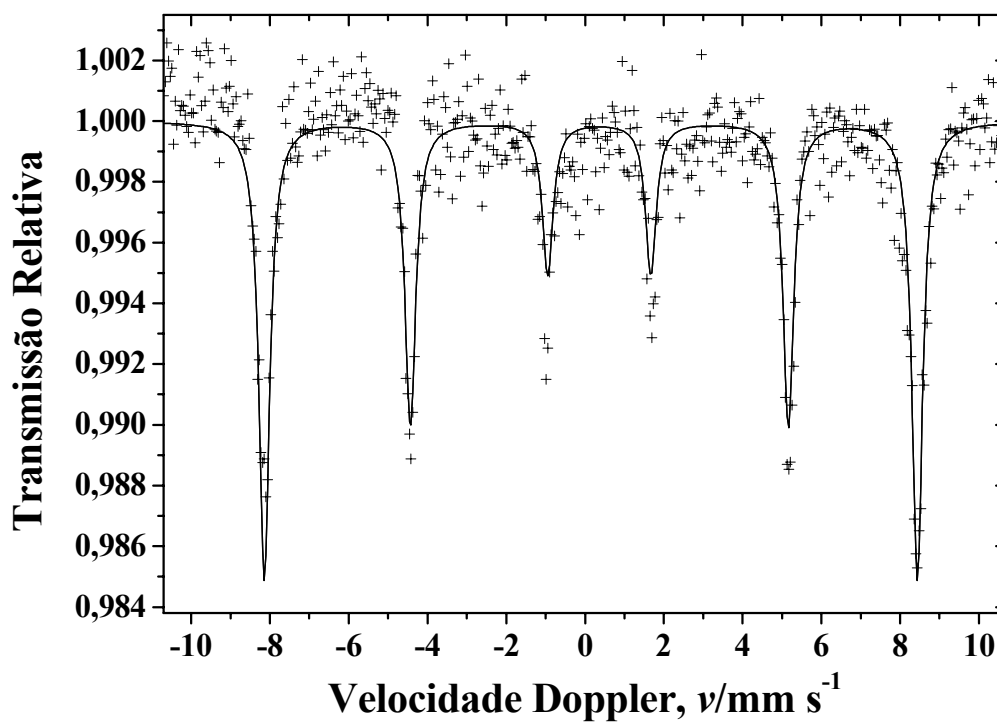


Figura 50 – Espectro Mössbauer da amostra PCI-08, coletado à temperatura ambiente, na geometria de transmissão. Pedra do Cantagalo I, Piripiri, Piauí.

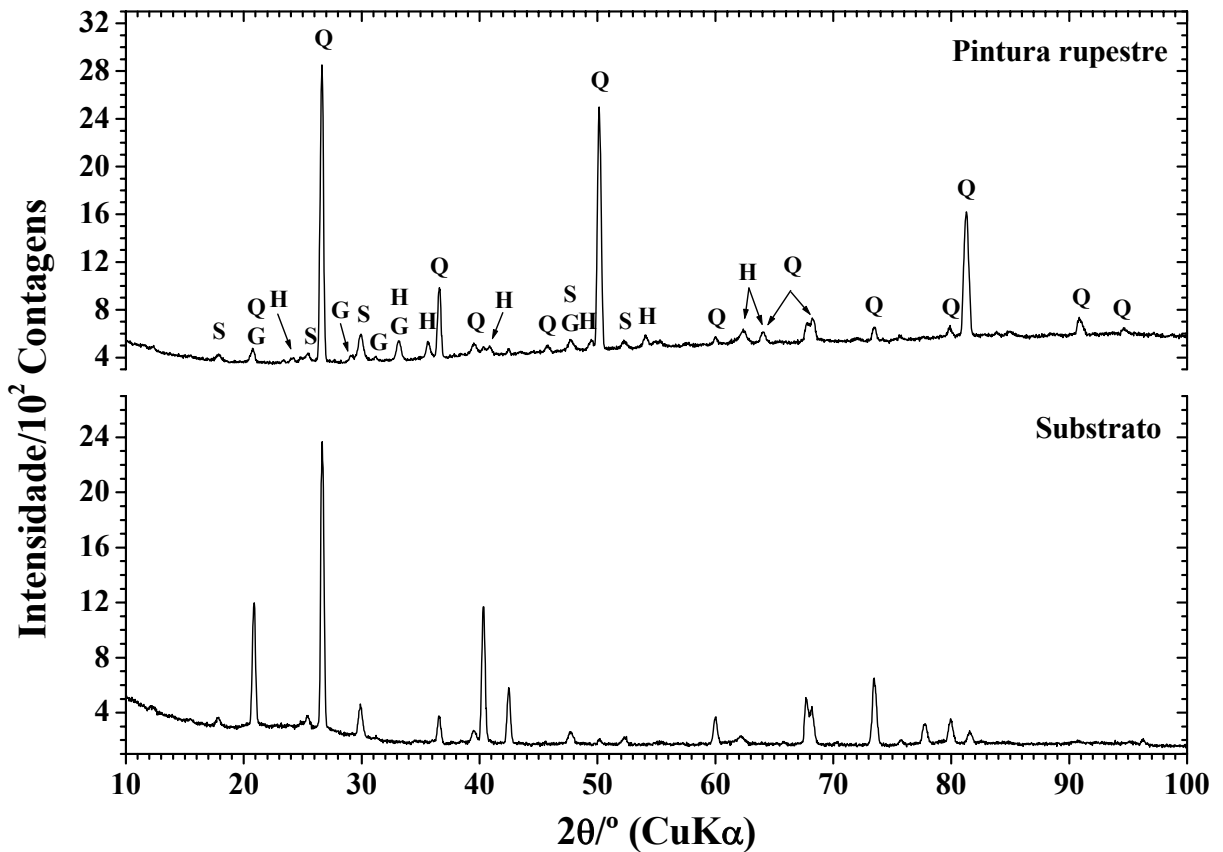


Figura 51 – Difratogramas de raios X em incidência rasante da amostra PCI-08, superfície pintada e substrato rochoso. H = hematita, $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$; Q = quartzo, SiO_2 ; G = gipsita, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; S = $\text{KAl}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$. Pedra do Cantagalo I, Piripiri, Piauí.

O substrato da amostra PCI-08, além de conter o quartzo do arenito, SiO_2 , (JCPDS # 46-1045), também possui o sal branco $\text{KAl}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ (JCPDS # 47-1885), oriundo de migração do interior da matriz rochosa.

5.2.7 PCI-09 (Eflorescência salina branca)

A análise da morfologia (Figura 52) desta eflorescência salina, feita com o auxílio de MEV, evidenciou uma feição bastante inhomogênea, embora se tenha observado a existência de alguns compostos muito bem cristalizados, conforme ilustrado na Figura 52F.

A investigação das espécies cristalinas por difração de raios X do pó apontou reflexos cristalográficos do quartzo, SiO_2 (JCPDS # 46-1045), pertencente ao substrato rochoso, e de $\text{KAl}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ (JCPDS # 47-1885) (Figura 53).

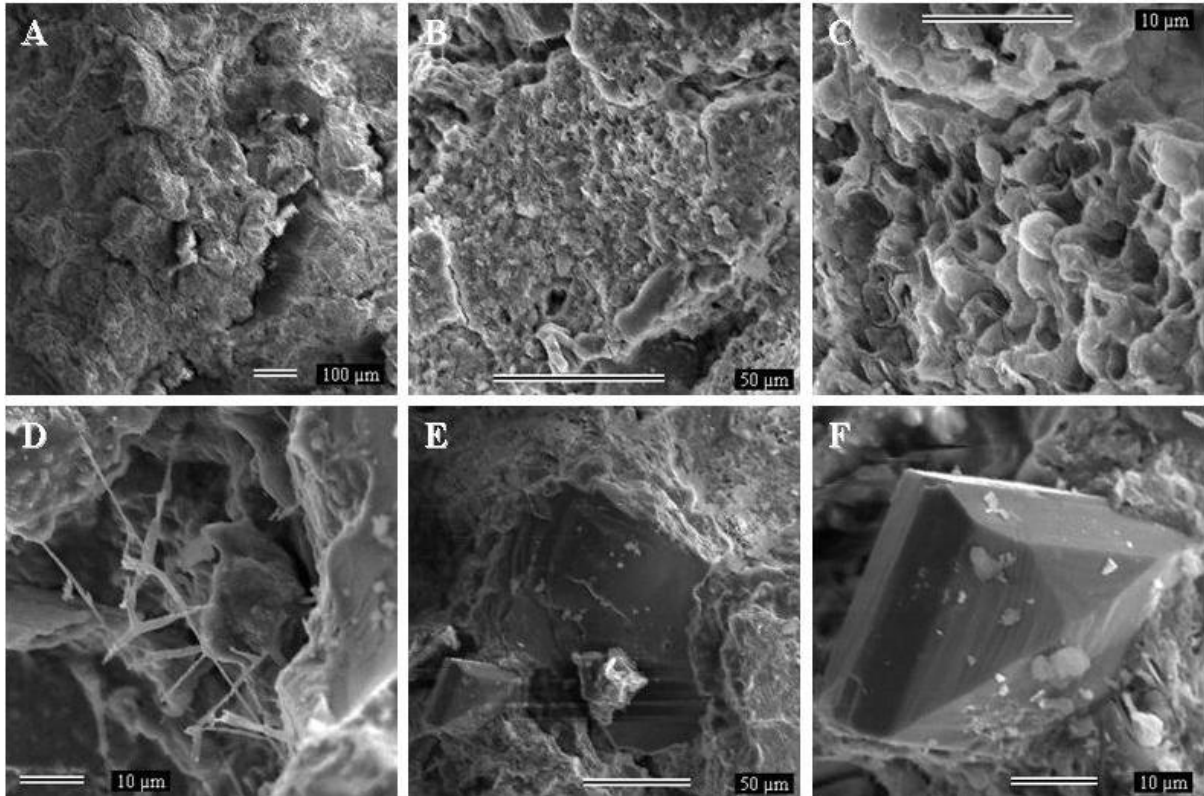


Figura 52 – Micrografias de MEV da amostra PCI-09, Pedra do Cantagalo I, Piripiri, Piauí.

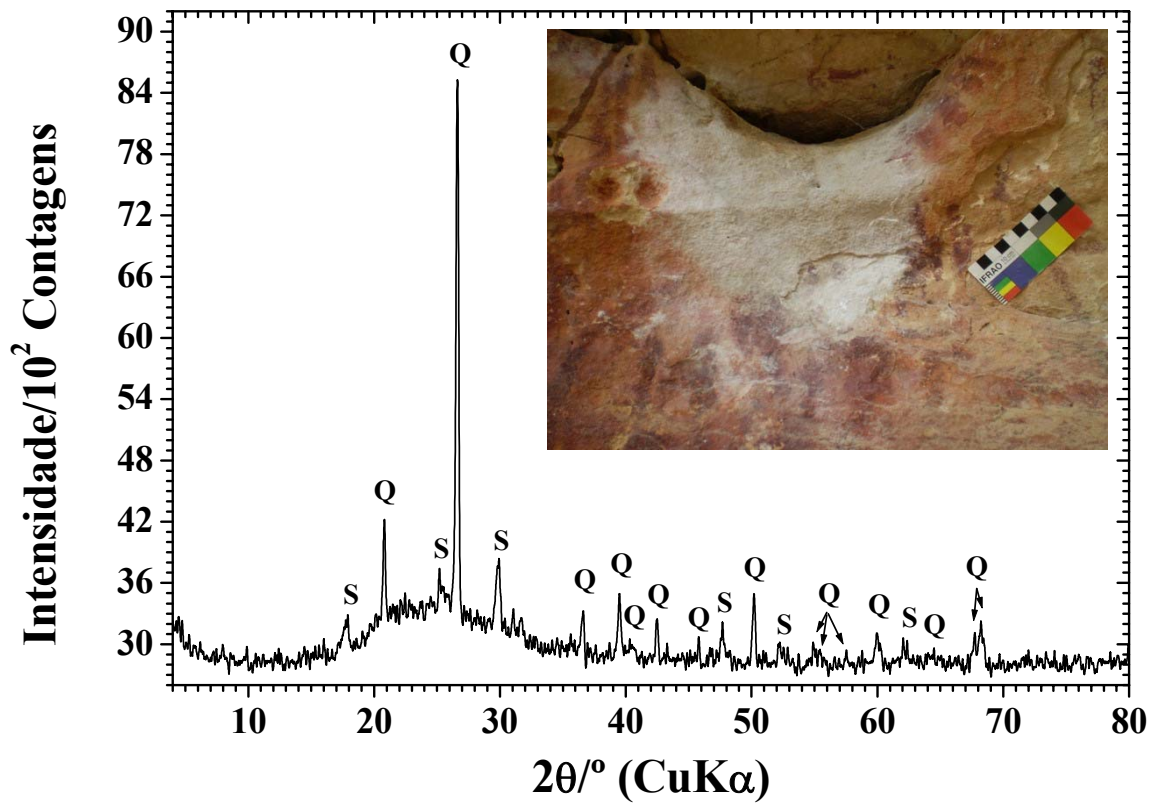


Figura 53 – Difratograma de raios X (do pó) da amostra PCI-09 e detalhe do ponto de coleta da eflorescência salina. Q = quartzo, SiO_2 ; S = $\text{KAl}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$. Pedra do Cantagalo I, Piripiri, Piauí.

A morfologia da linha de base do difratograma sugeriu ainda a existência de outros compostos de relativa baixa cristalinidade, comprovada pela composição química elementar, determinada na microanálise por EDS (Figura 54), que revelou sinais adicionais de fósforo, cálcio, magnésio e sódio, além de ferro e titânio.

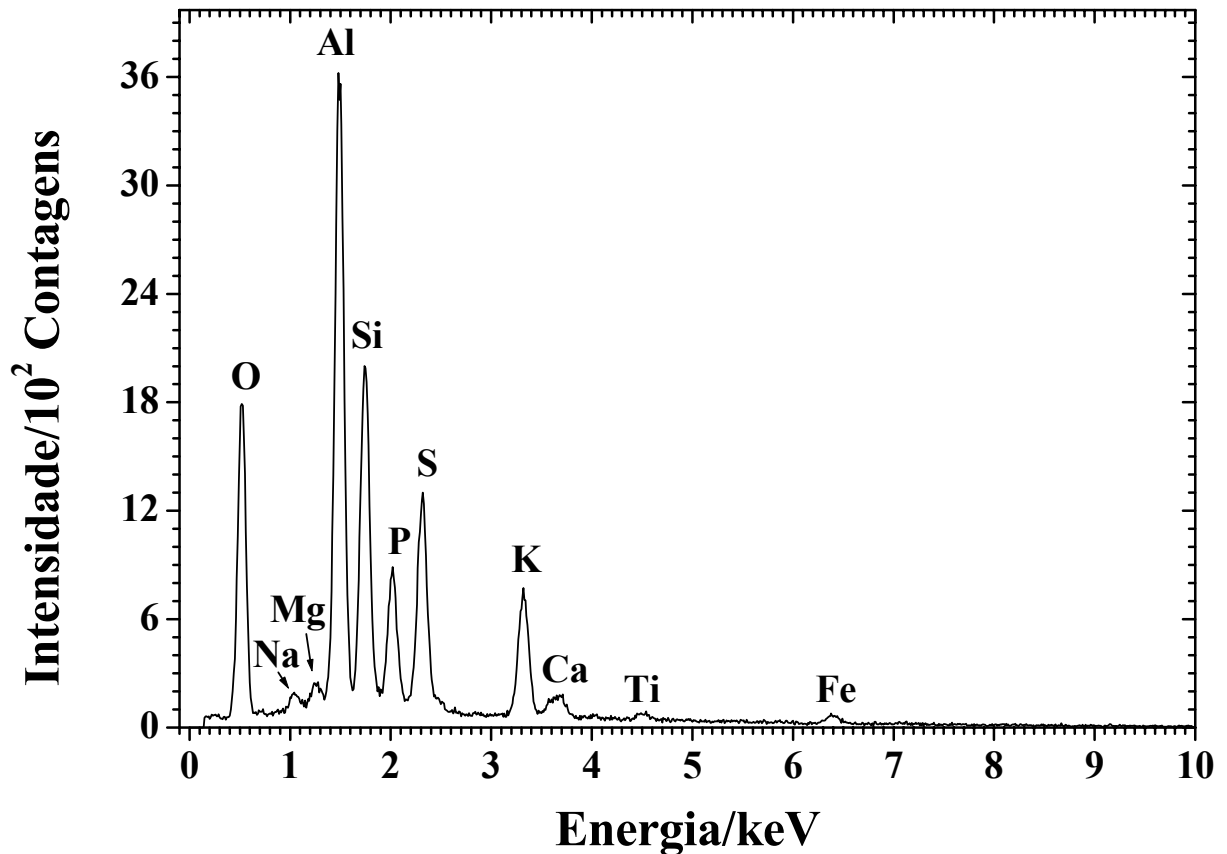


Figura 54 – Espectro EDS da amostra PCI-09, Pedra do Cantagalo I, Piripiri, Piauí.

O mapeamento químico (Figura 55) da eflorescência salina, feito por EDS, indicou que há pelo menos mais dois compostos: um rico em cálcio e enxofre e outro em magnésio e enxofre.

5.2.8 PCI-10 (Eflorescência salina sobrepondo pintura vinho)

A análise da composição química elementar da amostra PCI-10, feita por EDS, apontou a presença de um sal rico em fósforo, alumínio e potássio (Figura 56A) e de outro constituído majoritariamente de alumínio e enxofre (Figura 56B). Vestígios do ferro atribuído ao pigmento da pintura vinho, localizada sob a camada dos sais, foram detectados, embora os sinais indicativos dos compostos salinos continuassem predominantes (Figura 56 C e D).

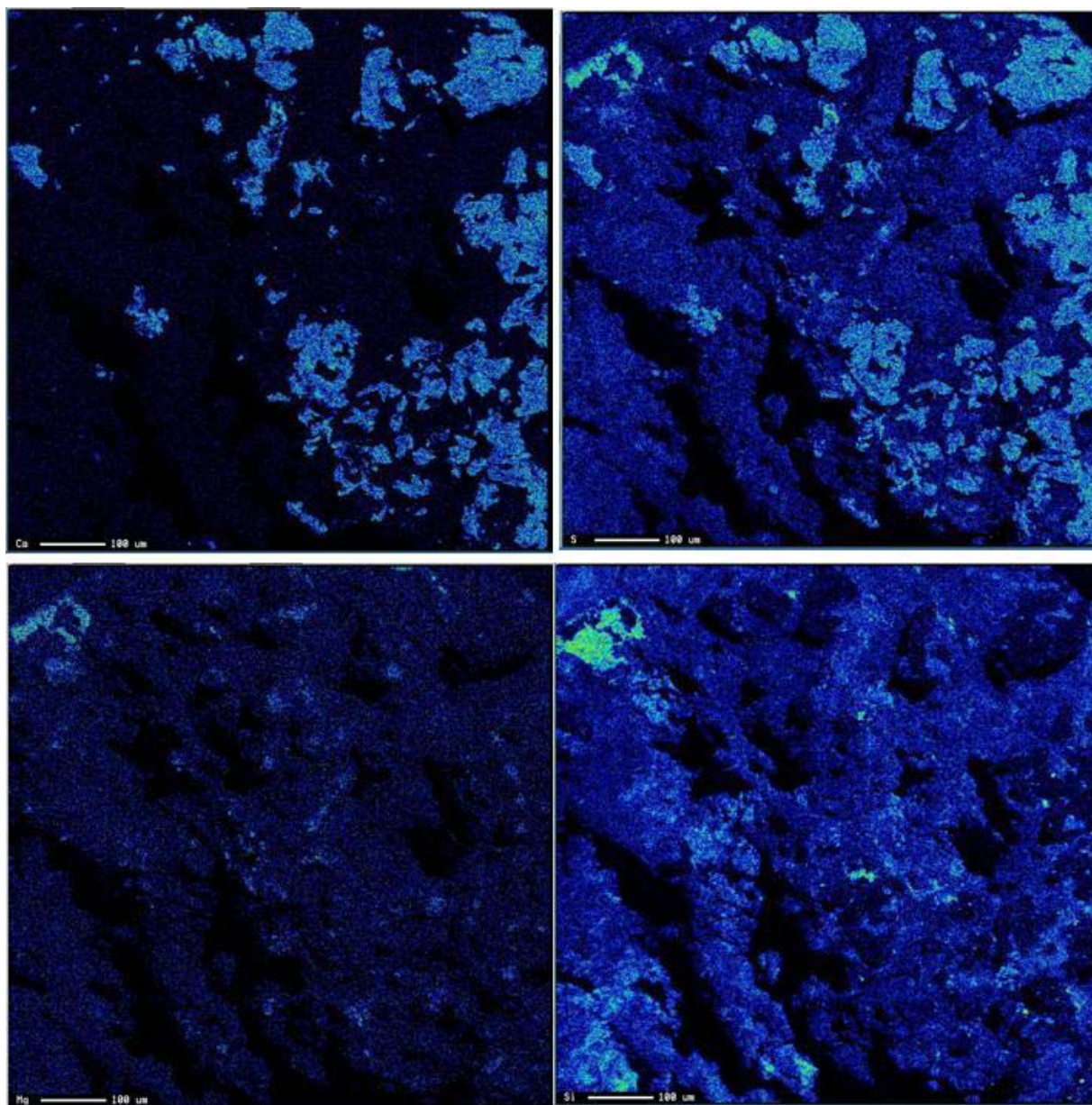


Figura 55 – Mapas químicos para os elementos Ca, S, Mg e Si. Amostra PCI-09, Pedra do Cantagalo I, Piripiri, Piauí.

A reação da amostra PCI-10 com o tiocianato apontou a existência do ferro trivalente no material pictórico residual. O espectro eletrônico do composto colorido formado no processo reacional pode ser observado na Figura 57, no qual se observa o comprimento de onda de máxima absorção de energia pelo complexo ferro-tiocianato.

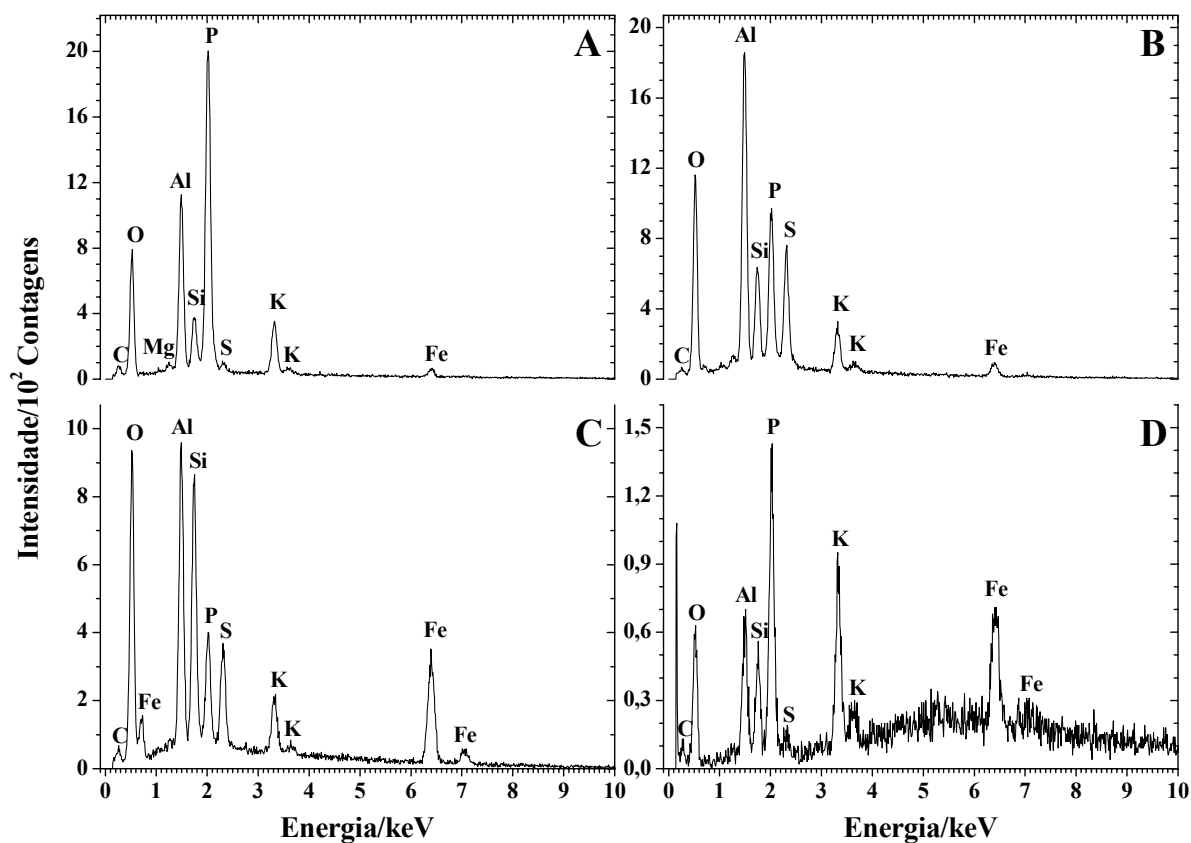


Figura 56 – Espectros EDS da amostra PCI-10, Pedra do Cantagalo I, Piripiri, Piauí.

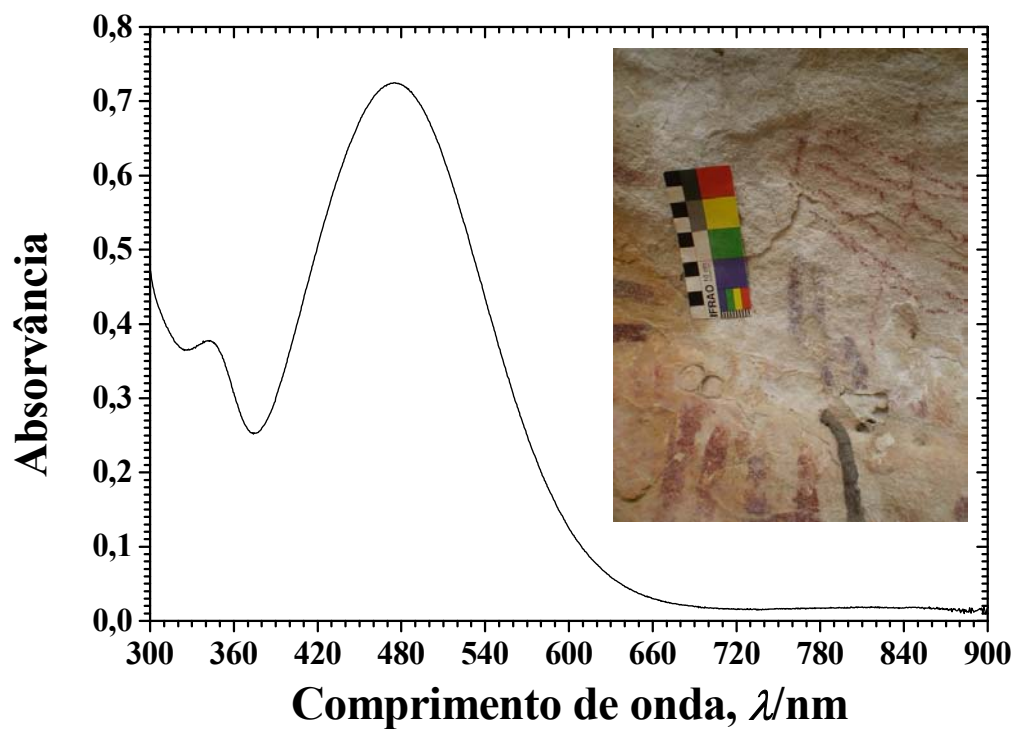


Figura 57 – Espectro eletrônico do complexo colorido obtido da reação da amostra PCI-10 com tiocianato em meio ácido. Pedra do Cantagalo I, Piripiri, Piauí.

5.2.9 PCI-11 (Pintura vermelho-médio, com resquícios de eflorescência salina)

Essa amostra apresentou características morfológicas bem distintas, exibindo materiais fibrosos e nódulos dispersos em sua superfície (Figura 58 A e B). O pigmento tem partículas relativamente homogêneas (Figura 58 C-F).

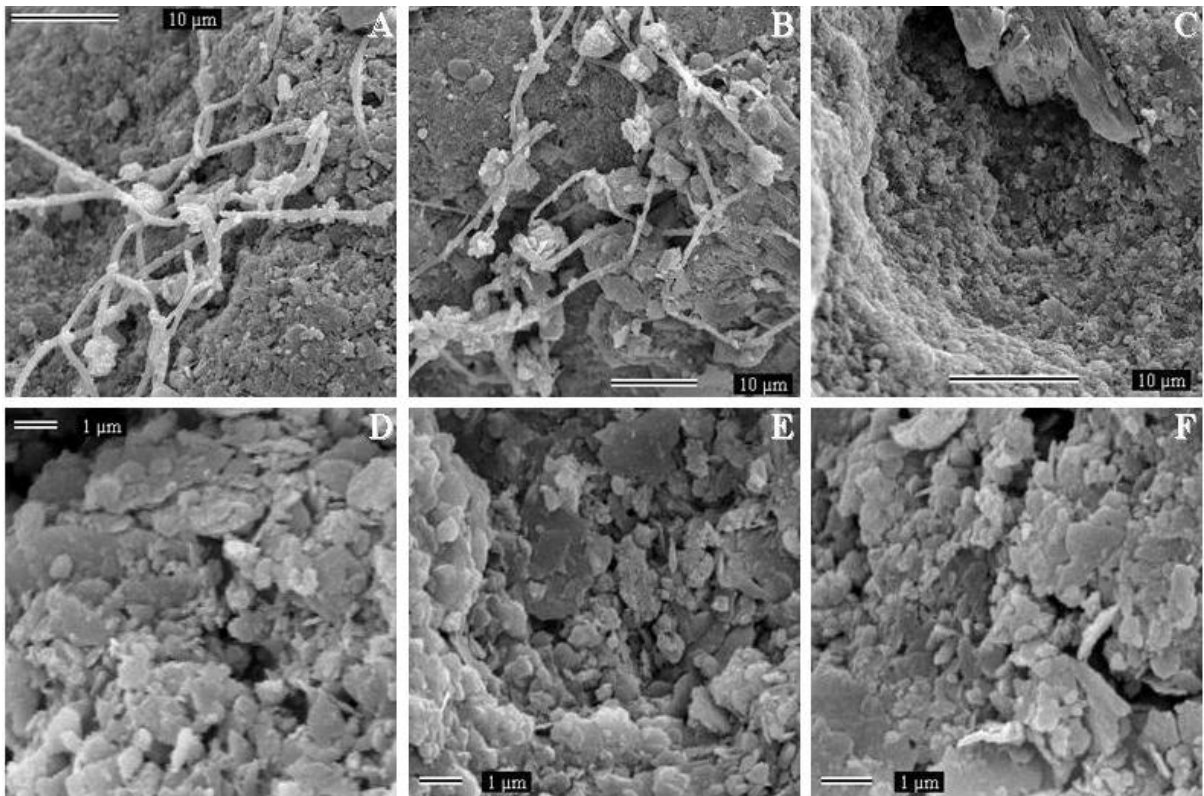


Figura 58 – Micrografias de MEV da amostra PCI-11, Pedra do Cantagalo I, Piripiri, Piauí.

A microanálise por EDS revelou que a tinta pré-histórica tem composição química elementar de minerais essencialmente ricos em ferro, juntamente com compostos de silício, alumínio, carbono e potássio (Figura 59A) e que, sobre a pintura, existem depósitos salinos predominantemente formados por alumínio, fósforo, carbono e potássio (Figura 59C), havendo ainda materiais à base de cálcio e enxofre (Figura 59D). A composição química desses compostos varia tanto ao longo da superfície pintada quanto em áreas da amostra que não contêm pigmento.

O espectro Mössbauer a 298 K (Figura 60), coletado em geometria de transmissão, apresentou muita dispersão dos pontos experimentais, mas, ainda assim, esboçou, com relativa definição, um sexteto com campo magnético hiperfino próprio da hematita.

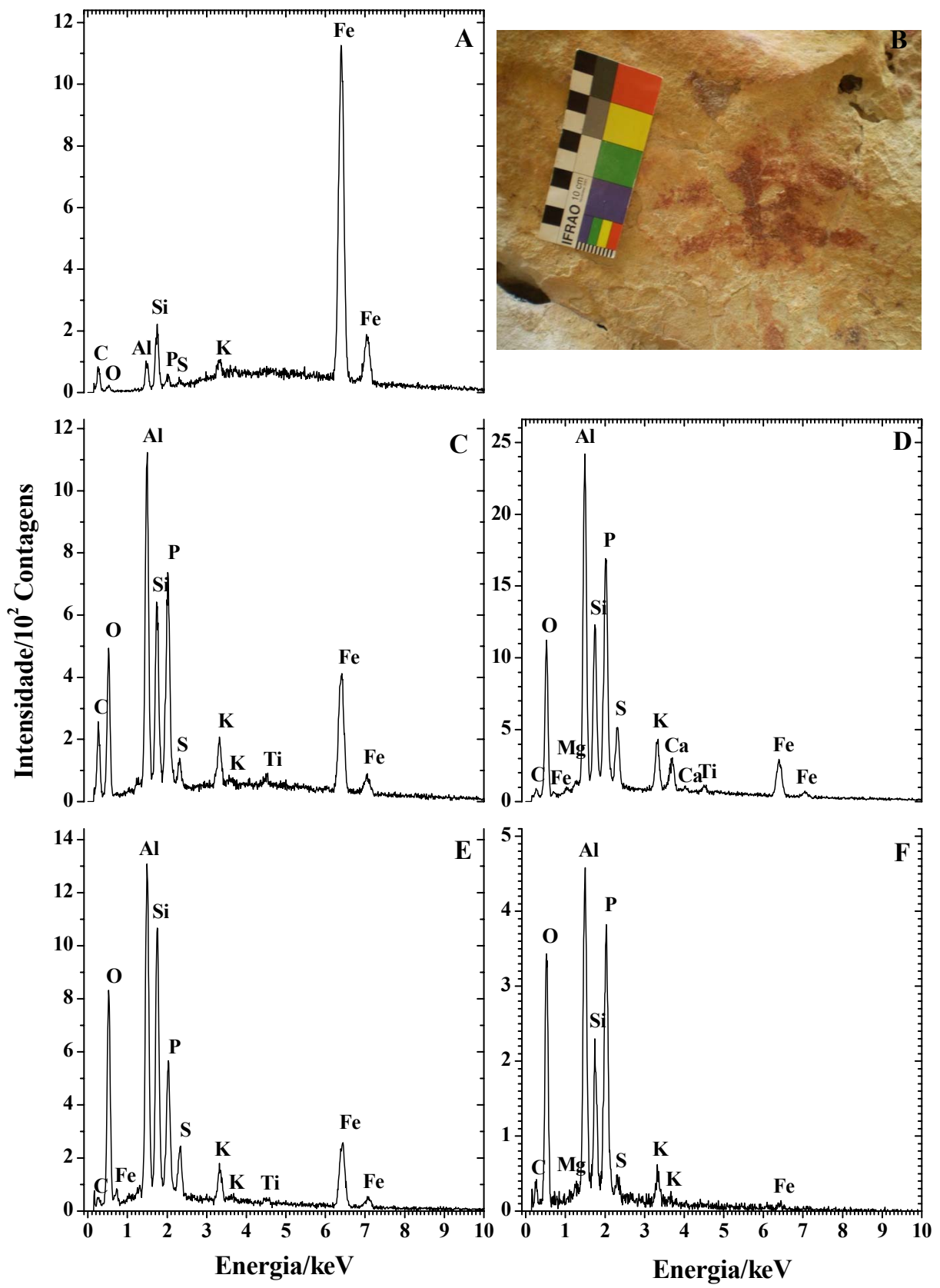


Figura 59 – Espectros EDS da amostra PCI-11 (A e C-F) e detalhe do ponto de coleta (B). Pedra do Cantagalo I, Piripiri, Piauí.

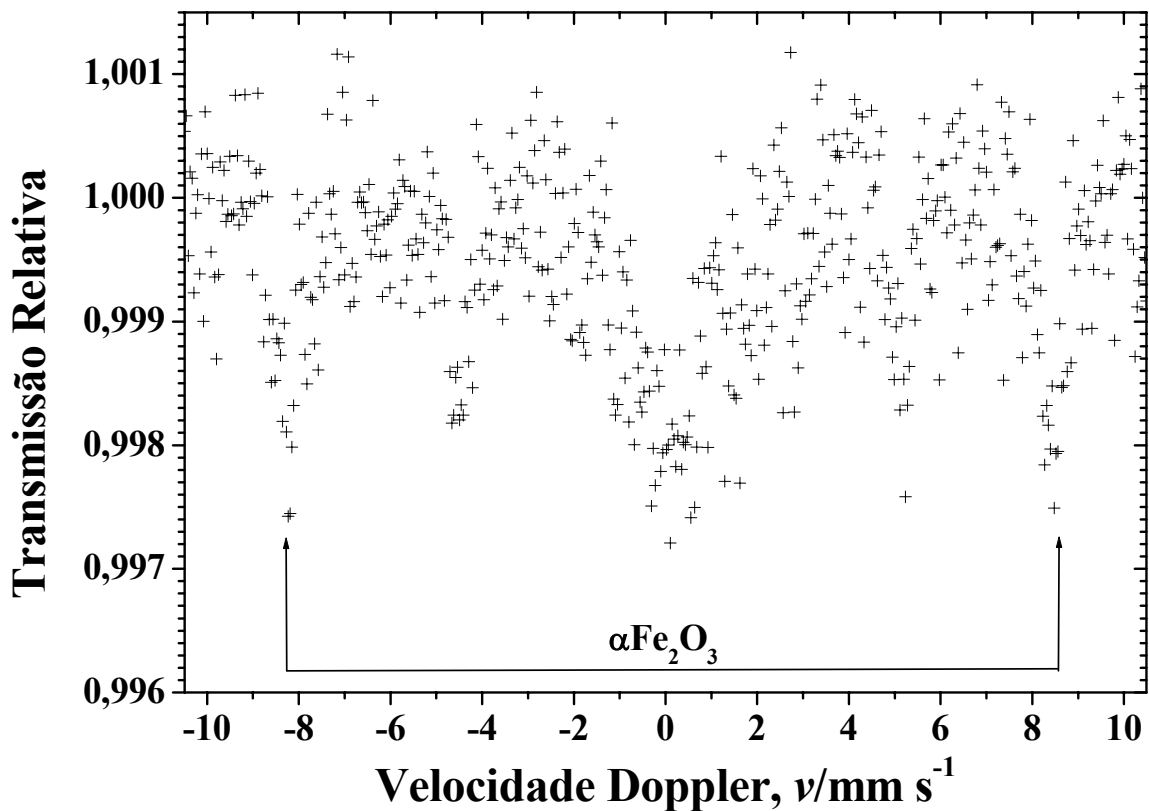


Figura 60 – Espectro Mössbauer da amostra PCI-11, coletado à temperatura ambiente, na geometria de transmissão. Pedra do Cantagalo I, Piripiri, Piauí.

5.2.10 PCI-14 (Pintura laranja)

A microanálise por EDS revelou que a composição química elementar da pintura laranja também tem ferro, como elemento dominante (Figura 61A), e indicou ainda a existência de outros compostos ricos em enxofre, cálcio, alumínio, fósforo e potássio, presentes tanto em áreas com concentrados de pigmento quanto ao longo da superfície do substrato rochoso (Figura 61B).

A investigação das espécies cristalinas por difração de raios X em incidência rasante (Figura 62) confirmou que a cor laranja da pintura rupestre foi obtida com o uso de hematita, $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ (JCPDS # 33-664), e revelou, também, a existência de quartzo, SiO_2 (JCPDS # 46-1045), gipsita, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (JCPDS # 33-311) e de $\text{KAl}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ (JCPDS # 47-1885) na superfície pintada.

O espectro Mössbauer a 298 K (Figura 63) foi dominado por um duplete central, atribuído a Fe^{3+} , e esboçou um sexteto com campo magnético hiperfino próprio da hematita. A medida apresentou ainda muita dispersão dos pontos experimentais, sugerindo que a hematita pode ter pequeno tamanho de partícula, embora o efeito de diluição do óxido de

ferro no substrato rochoso não deva ser desconsiderado, uma vez que a coleta do espectro foi feita em geometria de transmissão.

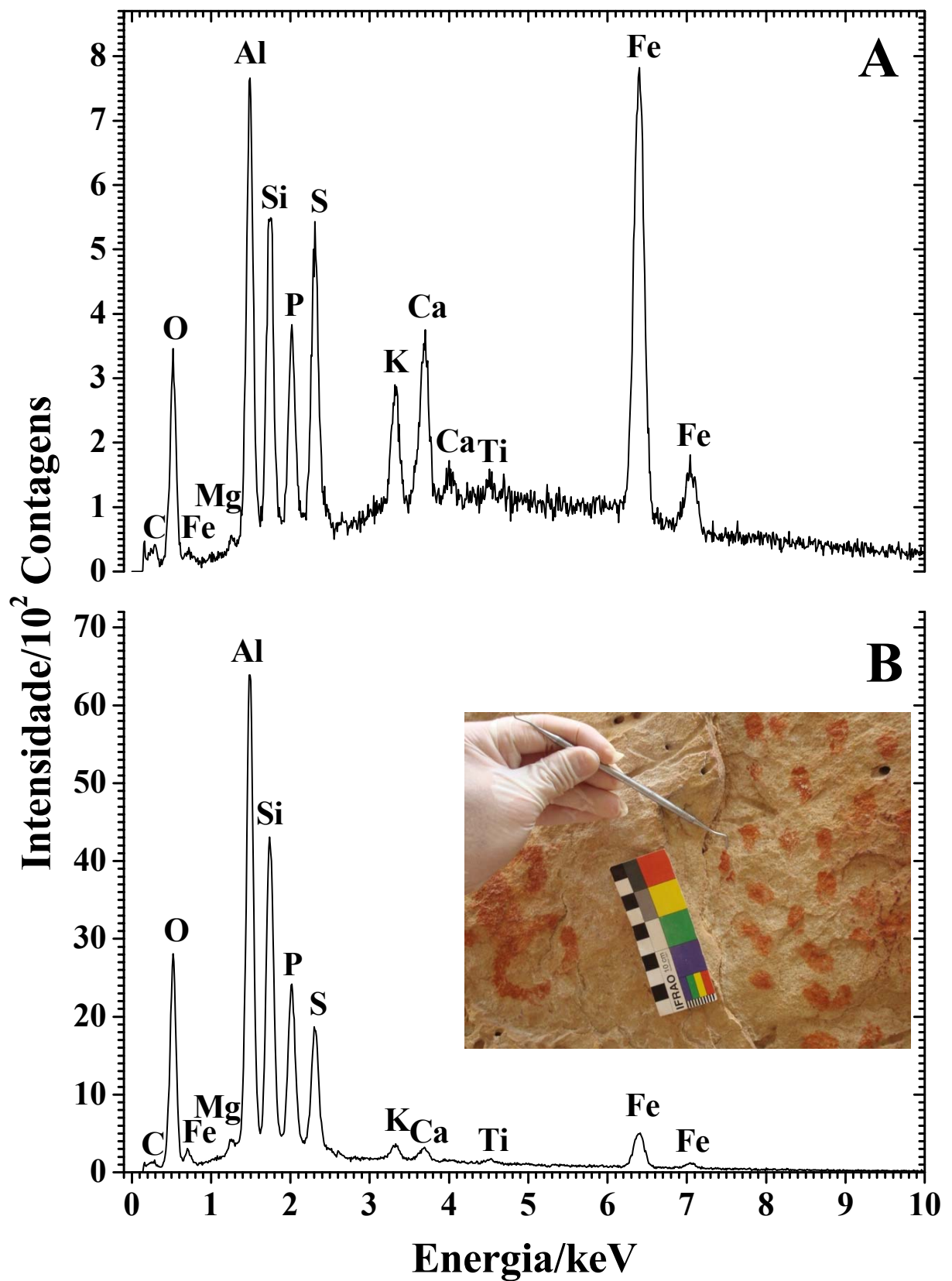


Figura 61 – Espectros EDS da amostra PCI-14 e detalhe do ponto de coleta. Pedra do Cantagalo I, Piripiri, Piauí.

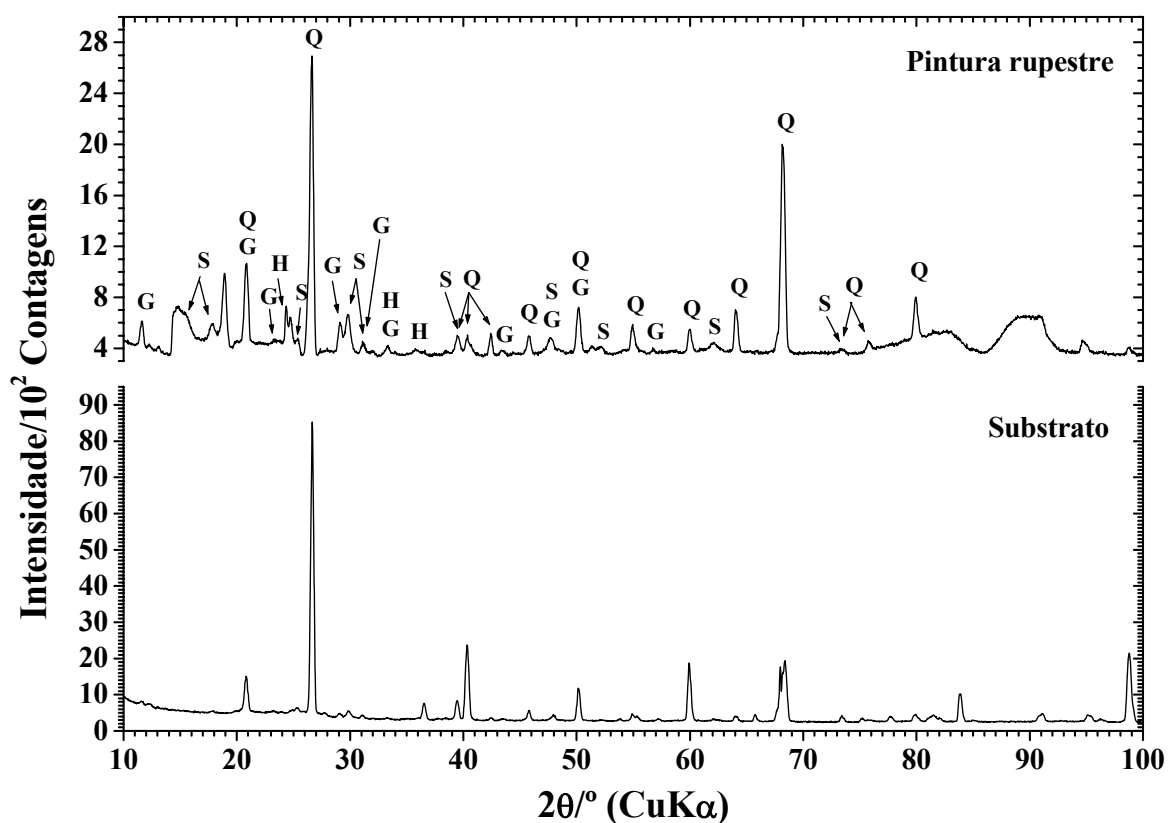


Figura 62 – Difratogramas de raios X em incidência rasante da amostra PCI-14, superfície pintada e substrato rochoso. H = hematita, $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$; Q = quartzo, SiO_2 ; G = gipsita, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; S = $\text{KAl}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$. Pedra do Cantagalo I, Piripiri, Piauí.

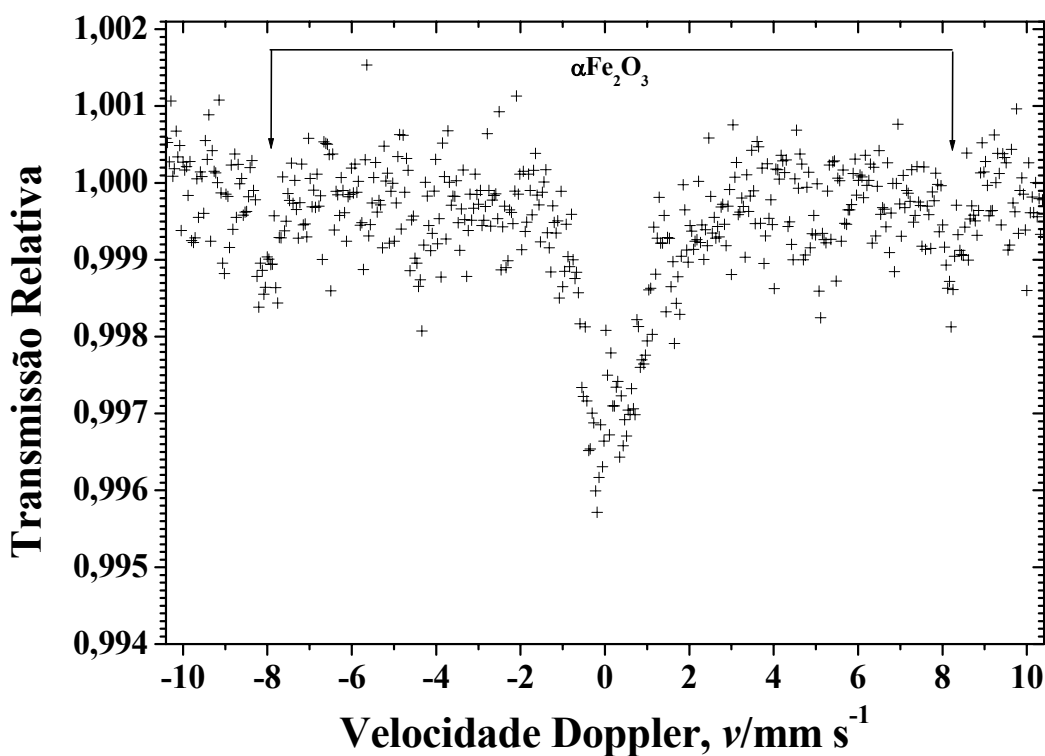


Figura 63 – Espectro Mössbauer da amostra PCI-14, coletado à temperatura ambiente, na geometria de transmissão. Pedra do Cantagalo I, Piripiri, Piauí.

5.2.11 PCI-16 (Eflorescência salina com resquícios de pintura vermelha)

A determinação da composição química elementar da amostra PCI-16, feita por EDS, apontou que a eflorescência salina é constituída de diferentes substâncias: uma rica em fósforo, magnésio e oxigênio (Figura 64A; provavelmente fosfato de magnésio) e outra em que predominam cálcio, oxigênio e carbono (Figura 64C, provavelmente carbonato ou oxalato de cálcio), havendo ainda indicativos da existência de compostos à base de potássio, enxofre, alumínio, silício e sódio (Figura 64D). A presença dominante dos depósitos salinos mascarou os resquícios de tinta e apenas sinais residuais do ferro foram detectados.

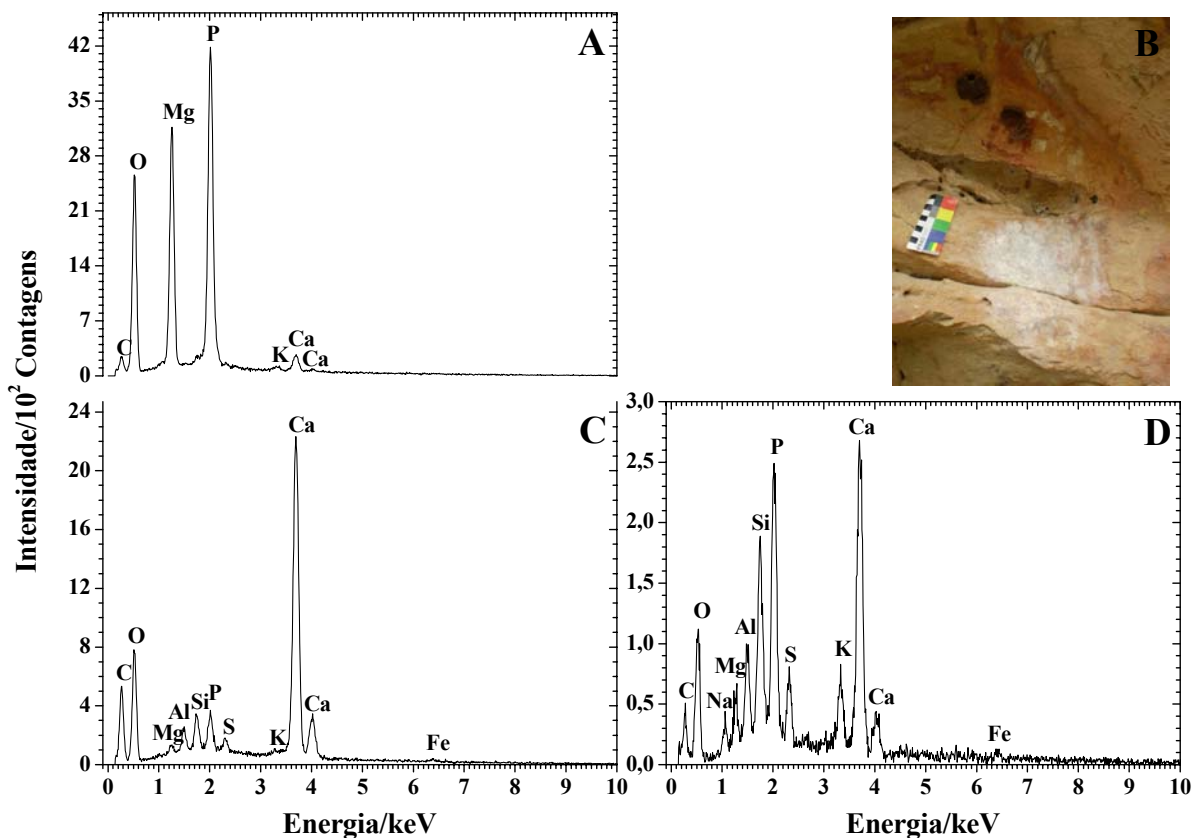


Figura 64 – Espectros EDS da amostra PCI-16 e detalhe do ponto de coleta. Pedra do Cantagalo I, Piripiri, Piauí.

Medidas de difração de raios X do pó foram realizadas em diferentes datas, mas produziram difratogramas com linhas de base muito deformadas e sem reflexos cristalográficos definidos, sugerindo que essa eflorescência salina é constituída por substâncias de baixa cristalinidade.

5.2.12 PCI-18 (Moedor com vestígios de pigmento amarelo)

Na análise, por MEV, da morfologia do resíduo amarelo, observou-se que a distribuição do pigmento é relativamente uniforme (Figura 65).

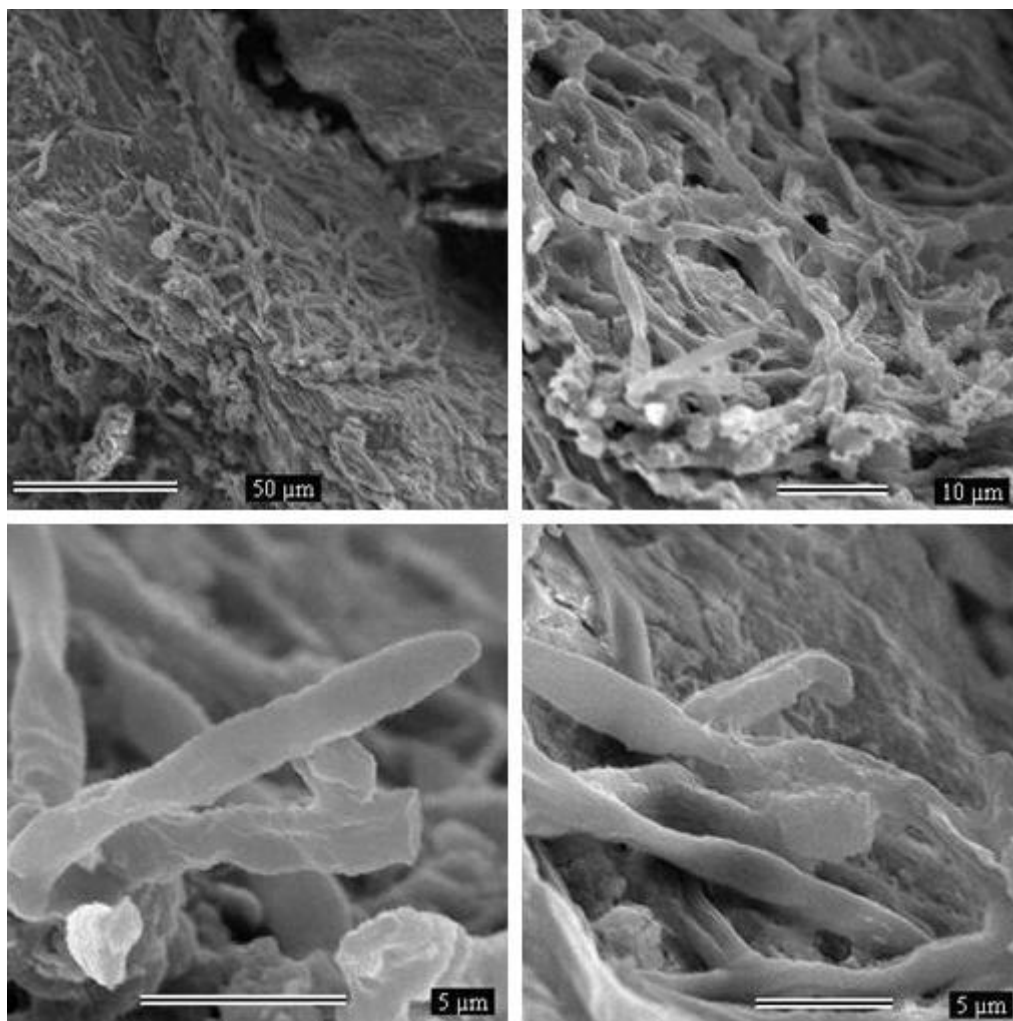


Figura 65 – Micrografias de MEV da amostra PCI-18, Pedra do Cantagalo I, Piripiri, Piauí.

A determinação da composição química elementar da amostra PCI-18, feita por EDS, revelou que o resíduo de pigmento é constituído essencialmente de minerais contendo ferro, juntamente com materiais contendo cálcio, potássio, fósforo e silício (Figura 66A).

Verificou-se também a existência de um composto de ferro rico em titânio (Figura 66B), além da presença de muita matéria orgânica contendo carbono (Figura 66C). O substrato possui silício, oxigênio e alumínio como elementos predominantes de sua constituição (Figura 66D).

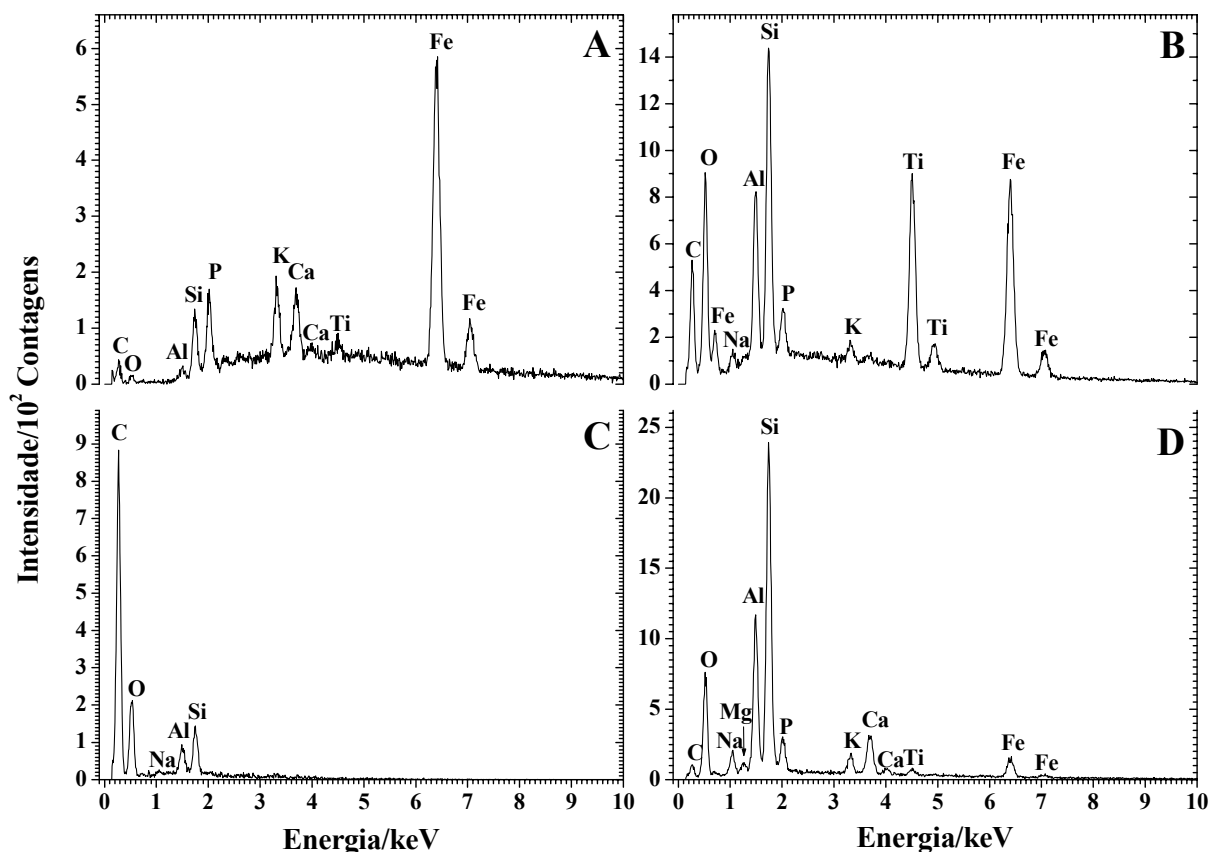


Figura 66 – Espectros EDS da amostra PCI-18, Pedra do Cantagalo I, Piripiri, Piauí.

O espectro Mössbauer a 80 K (Figura 67; parâmetros hiperfinos sumarizados na Tabela 4), coletado em geometria de transmissão, exibiu dois sextetos: um devido à goethita (αFeOOH ; $B_{hf} = 45,1(5)$ tesla; $\delta = 0,44(5)$ mm s^{-1} ; correspondente a 29(1)% da área subspectral relativa) e outro à hematita ($\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$; $B_{hf} = 50,3(5)$ tesla; $\delta = 0,47(5)$ mm s^{-1} ; correspondente a 21(1)% da área subspectral relativa). O segundo sexteto sugere que as manchas em tonalidade avermelhada, presentes na superfície do moedor, sejam resíduos de hematita, preparada anteriormente ao pigmento amarelo, que se mostra predominante e com tonalidade mais intensa.

O espectro mostrou ainda um dupletto típico de Fe^{3+} ($\delta = 0,20(5)$ mm s^{-1}) e outro característico de Fe^{2+} ($\delta = 1,70(5)$ mm s^{-1}), ambos correspondentes a 25(1)% da área subspectral relativa.

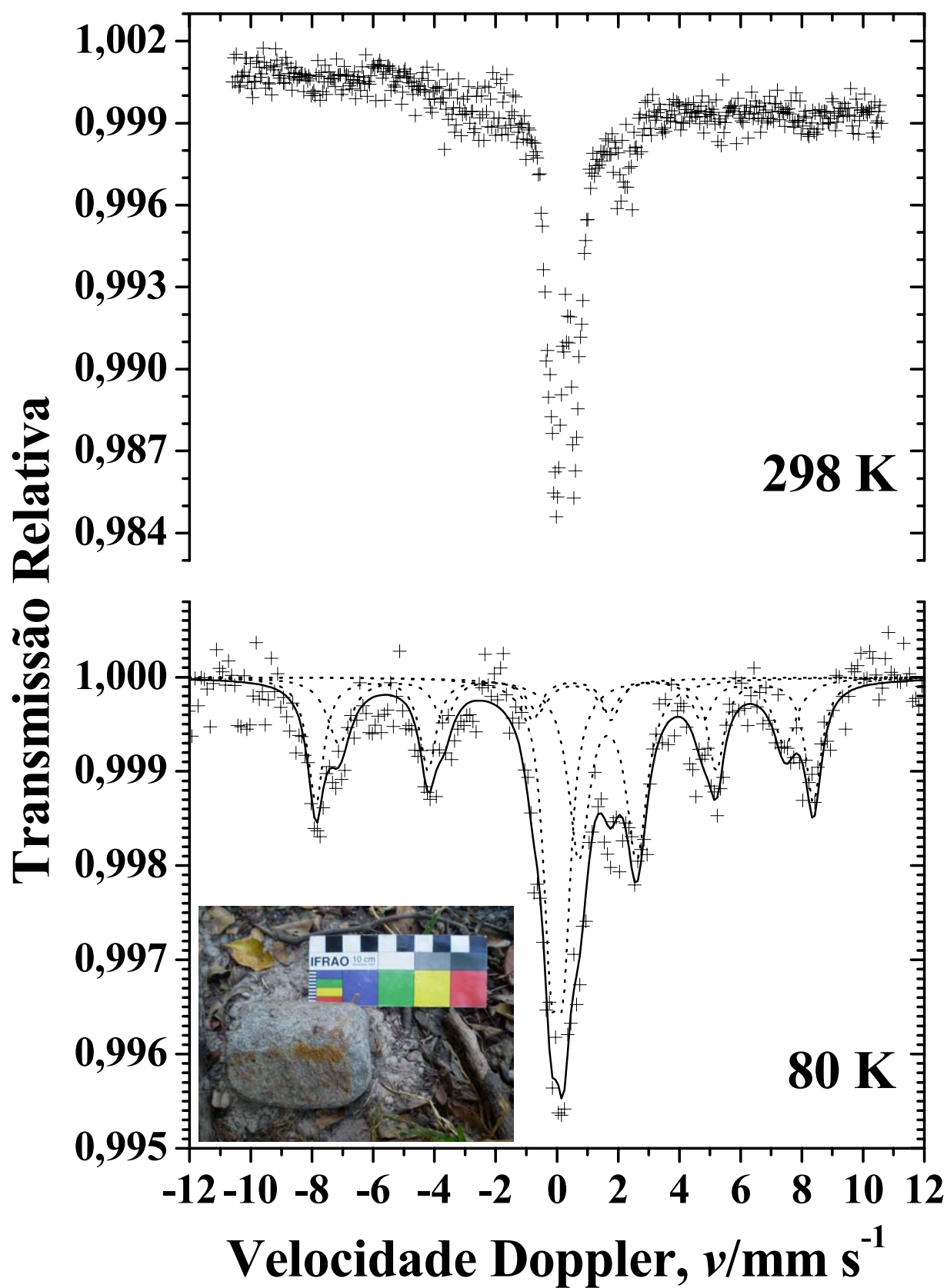


Figura 67 – Espectros Mössbauer da amostra PCI-18, coletados nas temperaturas de 298 K e 80 K, em geometria de transmissão. Detalhe do resíduo de pigmento no moedor *in situ*. Pedra do Cantagalo I, Piripiri, Piauí.

Tabela 4 – Parâmetros Mössbauer a 80 K. Amostra PCI-18, Pedra do Cantagalo I, Piripiri, Piauí.

Sítio do Fe	$\delta/\text{mm s}^{-1}$	$\varepsilon, \Delta/\text{mm s}^{-1}$	B_{hf}/T	$AR/\%$
Hematita	0,47(5)	-0,24(5)	50,3(5)	21(1)
Goethita	0,44(5)	-0,35(5)	45,1(5)	29(1)
Fe ³⁺	0,20(5)	0,40(5)		25(1)
Fe ²⁺	1,70(5)	1,88(5)		25(1)

δ = deslocamento isomérico relativo ao αFe ; ε = deslocamento quadrupolar; Δ = desdobramento quadrupolar; Γ = largura de linha a meia altura; B_{hf} = campo magnético hiperfino; AR = área subspectral relativa.

5.2.13 PCI-20 (Ocre vermelho)

As partículas do ocre vermelho foram observadas por MEV; pelas micrografias, observa-se que a morfologia é homogênea (Figura 68).

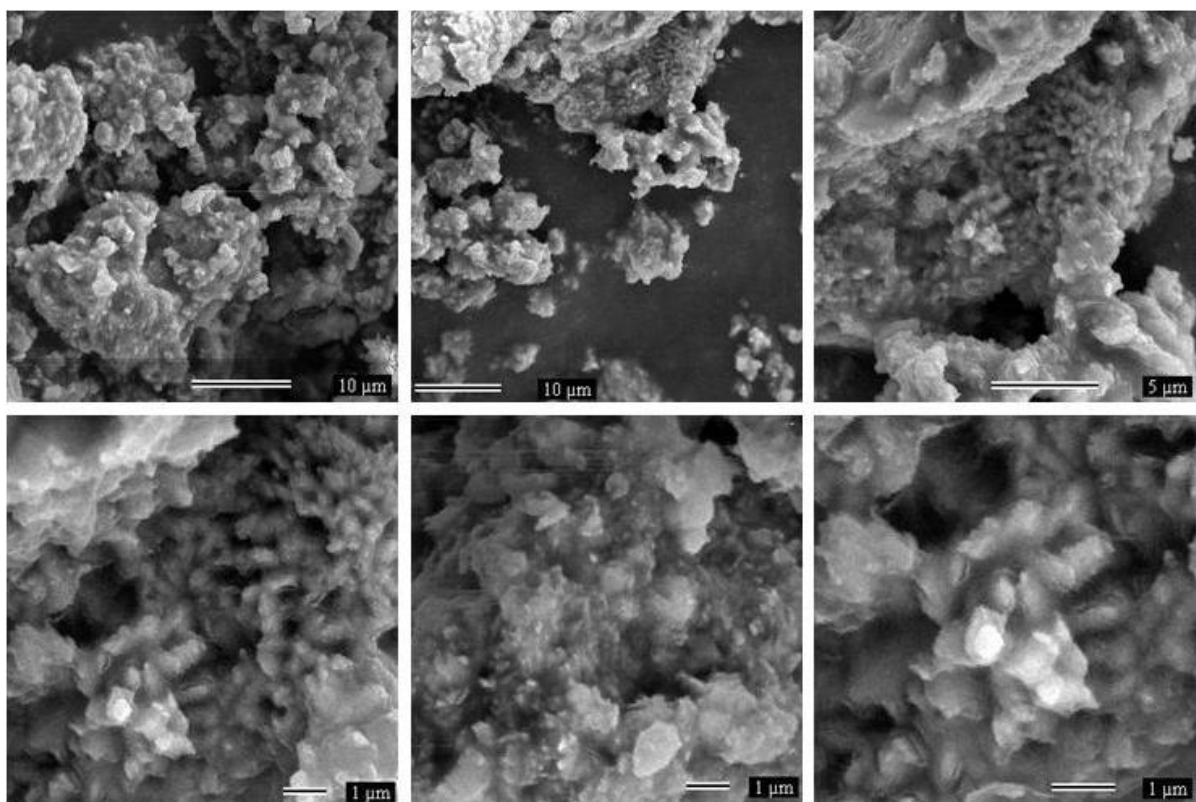


Figura 68 – Micrografias de MEV da amostra PCI-20, Pedra do Cantagalo I, Piripiri, Piauí.

O espectro na região do infravermelho (Figura 69) da amostra PCI-20 mostrou bandas proeminentes em 462 e 542 cm^{-1} , que são assinaturas típicas de hematita (CORNELL; SCHWERTMANN, 2003; MORTIMORE *et al.*, 2004; MARSHALL *et al.*, 2005).

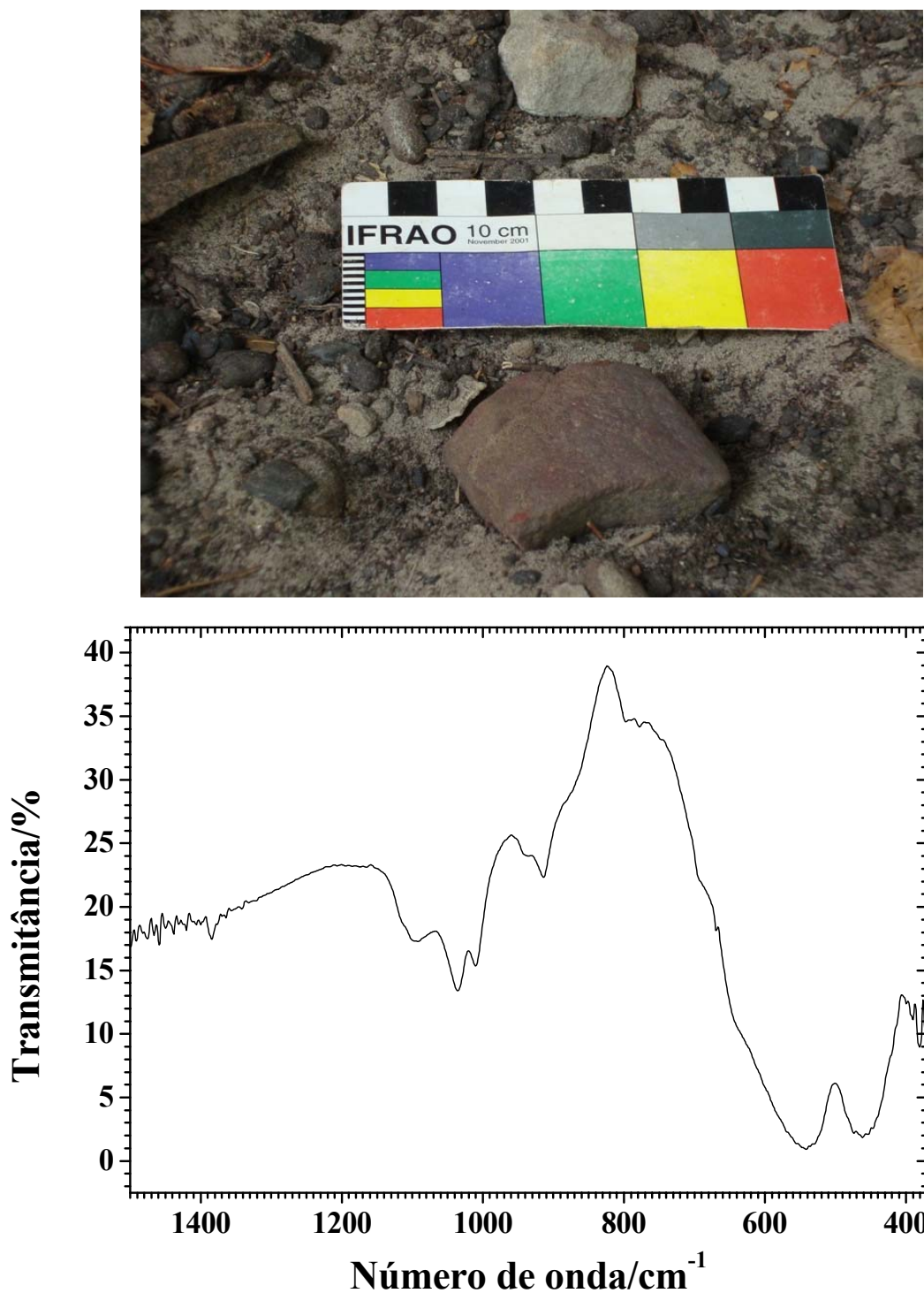


Figura 69 – Espectro na região do infravermelho da amostra PCI-20 e detalhe do ocre vermelho *in situ*. Pedra do Cantagalo I, Piripiri, Piauí.

O espectro Mössbauer a 20 K (Figura 70), coletado em geometria de transmissão, exibiu um sexteto muito bem definido, com parâmetros hiperfinos característicos de hematita ($\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$), $B_{hf} = 53,4(5)$ tesla, $\delta = 0,48(5)$ mm s⁻¹ e $\varepsilon = -0,15(5)$ mm s⁻¹.

A medida de magnetização de saturação comprovou que a amostra não tem magnetização espontânea mensurável.

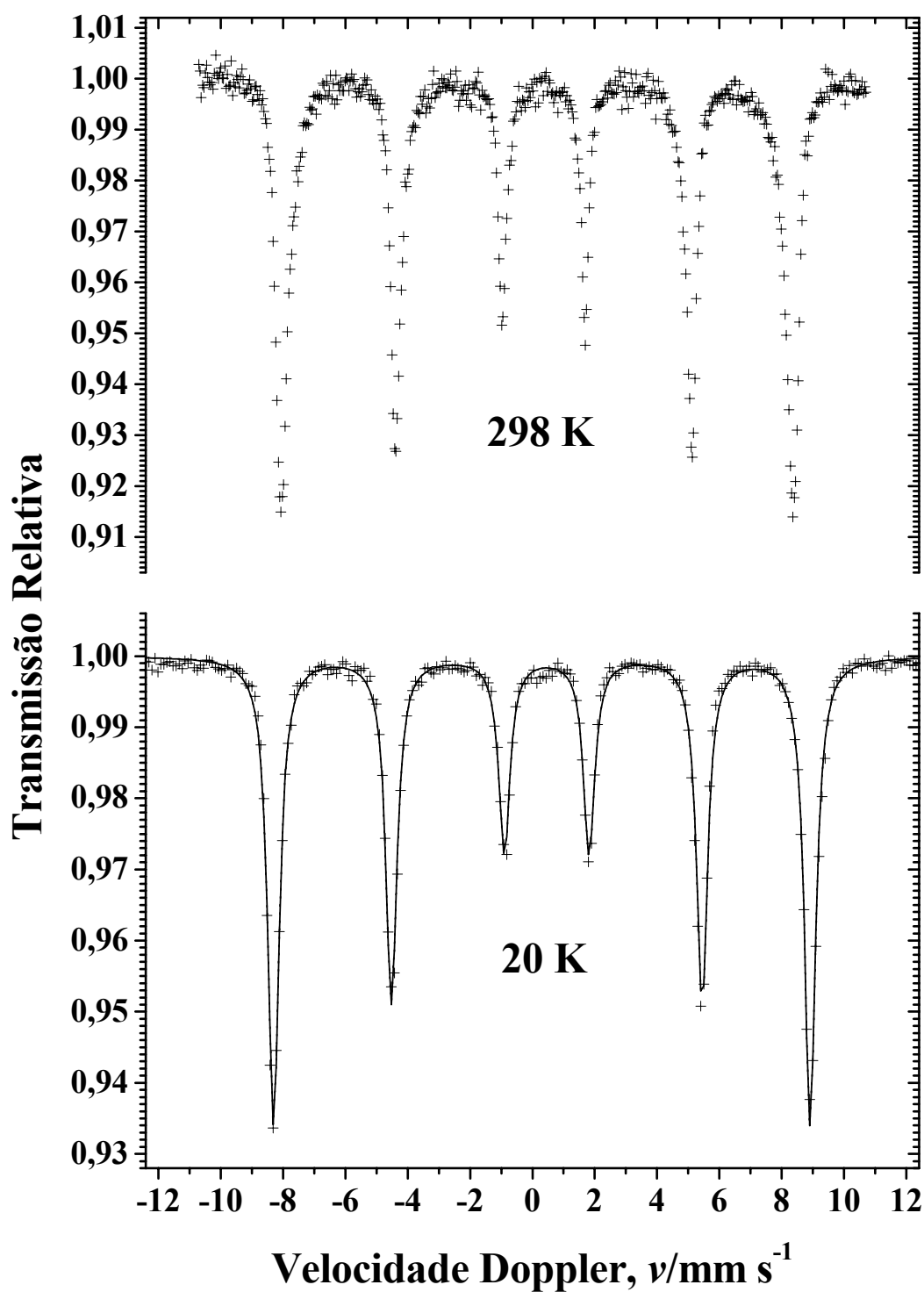


Figura 70 – Espectros Mössbauer da amostra PCI-20, coletados nas temperaturas de 298 K e 20 K, em geometria de transmissão. Pedra do Cantagalo I, Piripiri, Piauí.

A difração de raios X do pó apontou reflexos cristalográficos da hematita, $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ (JCPDS # 33-664; fase cristalina majoritária) e do quartzo, SiO_2 (JCPDS # 46-1045) (Figura 71).

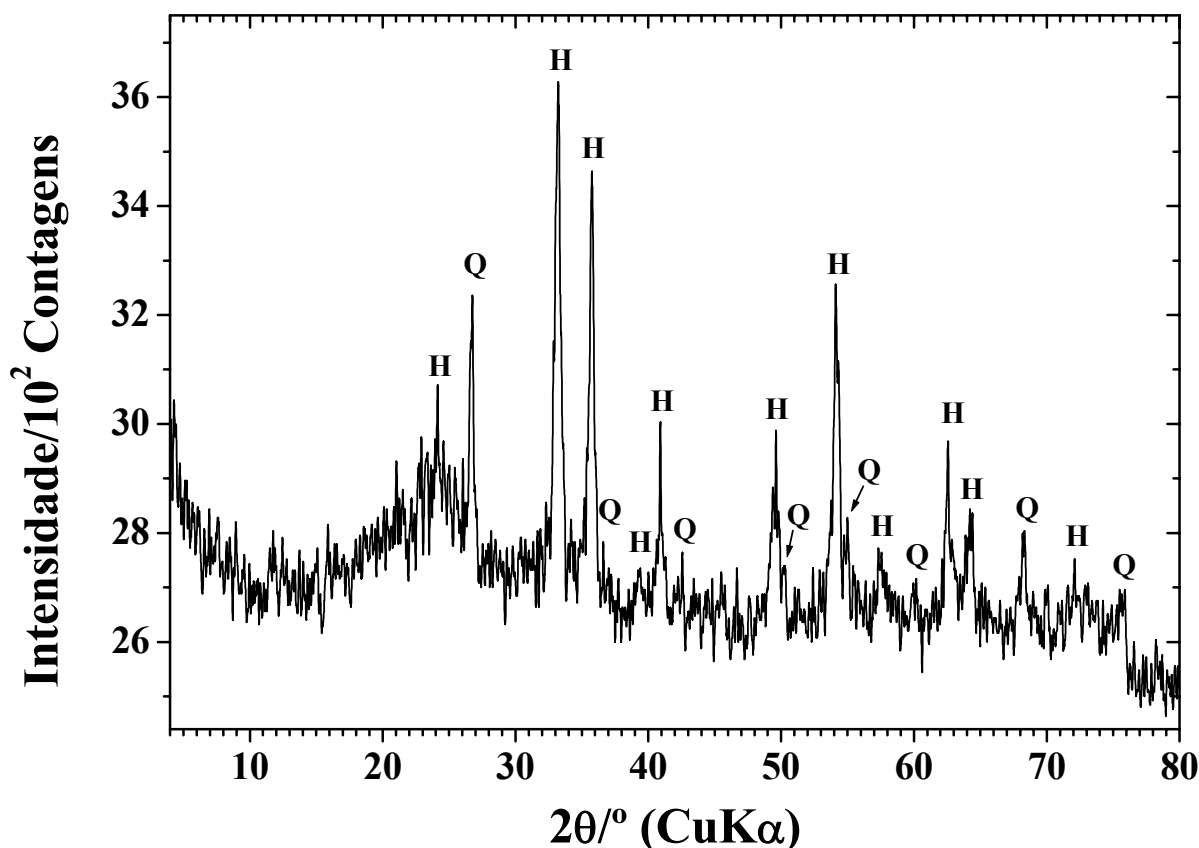


Figura 71 – Difratoograma de raios X do pó da amostra PCI-20. H = hematita, $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$; Q = quartzo, SiO_2 . Pedra do Cantagalo I, Piripiri, Piauí.

5.3 Letreiro do Quinto

O exame em lupa revelou que os concentrados do pigmento vermelho-escuro estão alojados nos microporos superficiais do arenito suporte, havendo também eflorescências salinas sobre a tinta pré-histórica.

A análise por MEV da micromorfologia da camada pintada revelou que as partículas do material pictórico têm diferentes formas e tamanhos. O material com feição acicular sugere a presença de goethita, misturada com a hematita (Figura 72).

A microanálise por EDS (Figura 73) evidenciou sinais de alumínio e silício (associados aos silicatos do substrato rochoso), fósforo, potássio e enxofre (atribuídos aos depósitos salinos) e o ferro (atribuído ao pigmento vermelho).

Na composição química elementar, obtida por fluorescências de raios X, o ferro, com composição, aqui, expressa como Fe_2O_3 , contribui com pouco mais de 4 massa%, mas é preciso considerar o fator de diluição por silicatos, da própria matriz rochosa.

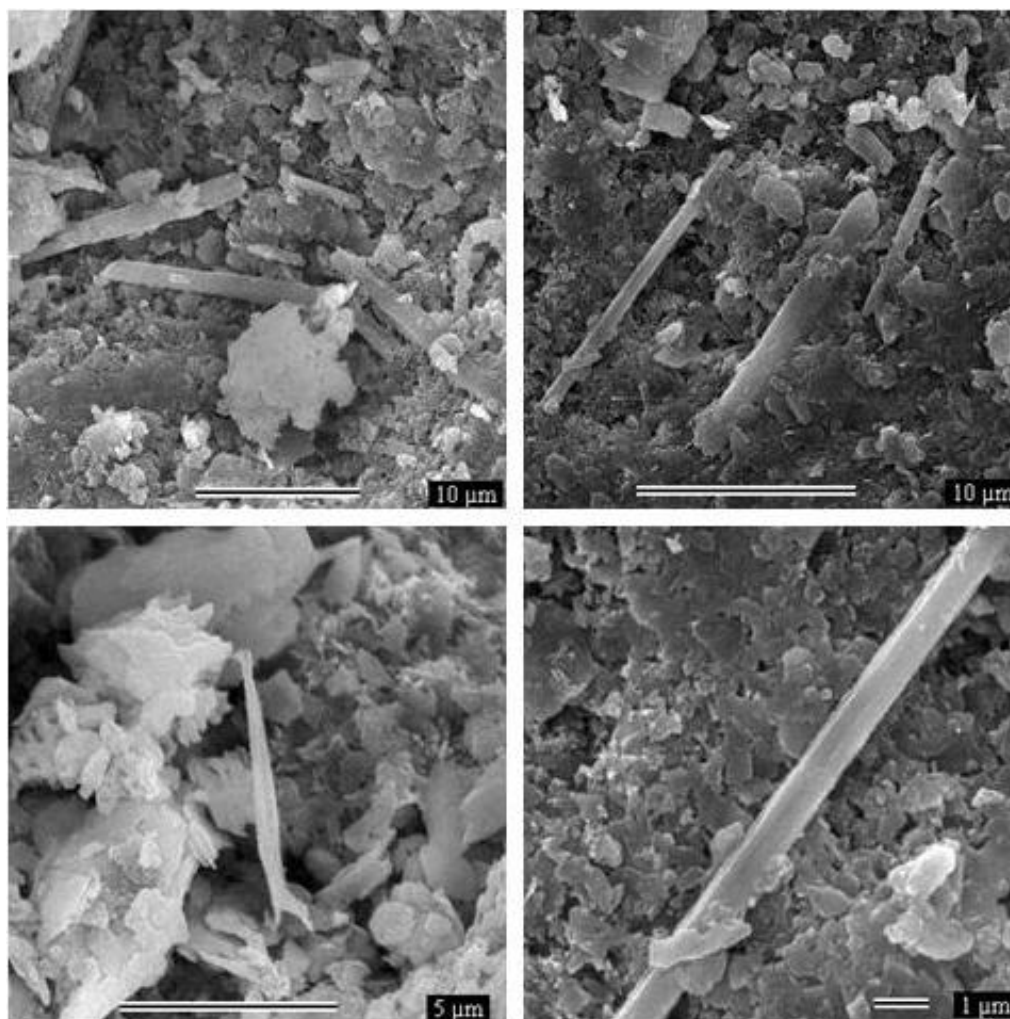


Figura 72 – Micrografias de MEV da amostra LQ-04, Letreiro do Quinto, Pedro II, Piauí.

O espectro Mössbauer da amostra LQ-04 (Figura 74), coletado a 110 K, em geometria de transmissão, apresenta muita dispersão dos pontos experimentais, em razão do baixo teor de óxidos de ferro, na amostra. Embora um ajuste numérico dos dados não seja estatisticamente favorável, a avaliação semiquantitativa do sexteto revelou inequivocamente a existência de hematita, com campo magnético hiperfino $B_{hf} \sim 52,8$ T e deslocamento quadrupolar $\varepsilon \sim -0,19$ mm s⁻¹, correspondente a ~64% da área subspectral relativa. Também, foi identificado um duplete central bastante intenso, característico de Fe³⁺ alto spin, (super)paramagnético, com deslocamento isomérico $\delta \sim 0,42$ mm s⁻¹ e área subspectral relativa de ~36%.

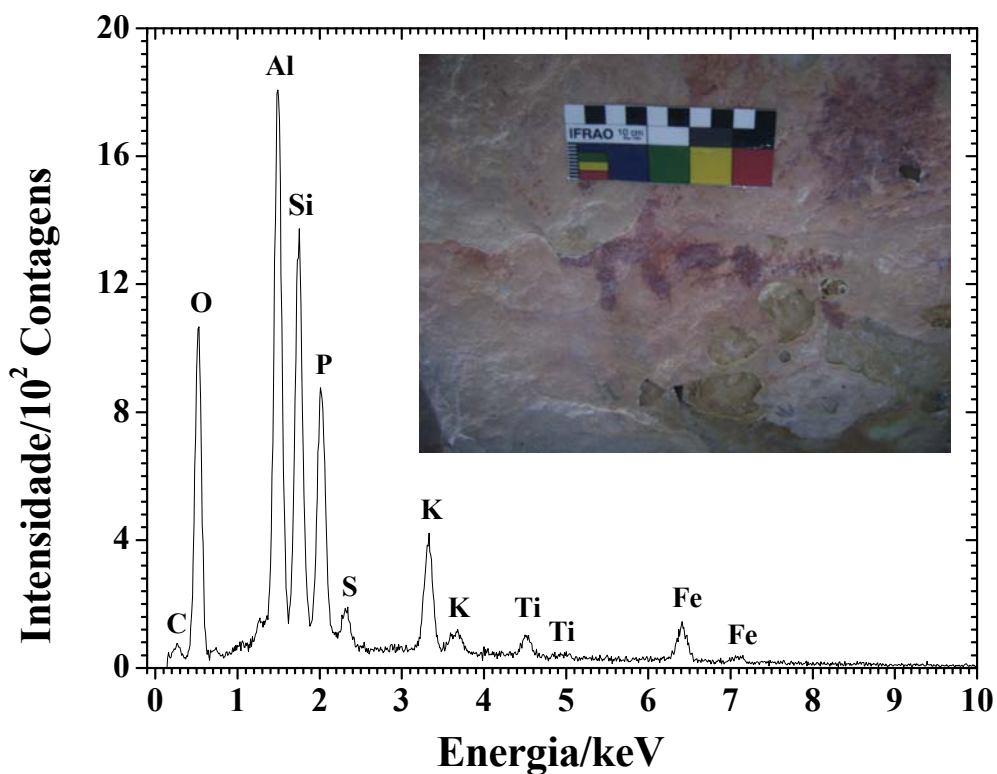


Figura 73 – Espectro EDS da amostra LQ-04 e detalhe do ponto de coleta na pintura rupestre vermelho-escura (Munsell 2.5YR 5/4). Letreiro do Quinto, Pedro II, Piauí.

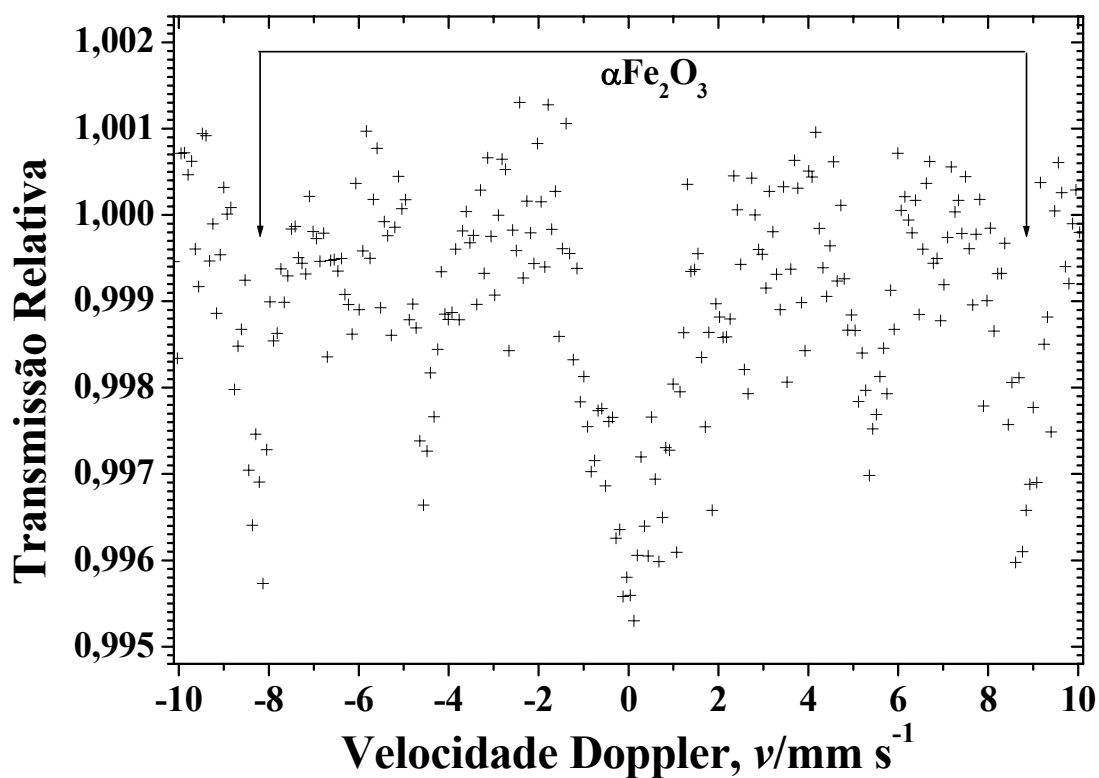


Figura 74 – Espectro Mössbauer da amostra LQ-04, coletado na temperatura de 110 K, em geometria de transmissão. Letreiro do Quinto, Pedro II, Piauí.

5.4 Pedra do Castelo

A composição química elementar das amostras PC-4 e PC-10, obtida por fluorescência de raios X, está apresentada na Tabela 5. O ferro, composição, aqui, expressa como Fe_2O_3 , contribui com 16,73(2) e 8,85(1) massa%, respectivamente, mas é preciso considerar o fator de diluição pelos silicatos, do substrato rochoso, e eflorescências salinas. O elevado teor de cálcio e enxofre na amostra PC-4, comparativamente com a PC-11, por exemplo, é forte indicativo da presença de sal rico nesses elementos, presente em concentração considerável, naquela amostra.

Tabela 5 – Composição química elementar*, determinada por EDXRF, expressa em proporção em massa, na forma do óxido do elemento correspondente. Pedra do Castelo, Castelo do Piauí.

	Teor de óxidos/massa%	
	PC-4	PC-10
SiO_2	21,3(2)	32,6(1)
Al_2O_3	6,5(3)	11,1(1)
P_2O_5	20,6(1)	35,41(9)
Fe_2O_3	16,73(2)	8,85(1)
SO_3	22,9(1)	4,06(3)
K_2O	0,34(1)	1,070(9)
TiO_2	0,523(9)	0,534(6)
CaO	10,59(4)	1,380(9)
BaO	0,21(2)	
ZrO_2	0,013(1)	0,020(1)
Ga_2O_3		0,006(1)
MnO	0,146(3)	0,102(2)
ZnO	0,093(1)	0,046(1)
CuO	0,013(1)	
SrO	0,013(1)	0,011(1)
MgO		4,7(3)
V_2O_5		0,046(4)

* Incertezas fornecidas pelo equipamento, de uma única sondagem analítica de cada amostra.

5.4.1 PC-2 (Pintura vermelho-alaranjada)

A análise da micromorfologia da camada pintada da amostra PC-2 foi feita por MEV. O formato das partículas de pigmento pode ser observado na Figura 75C.

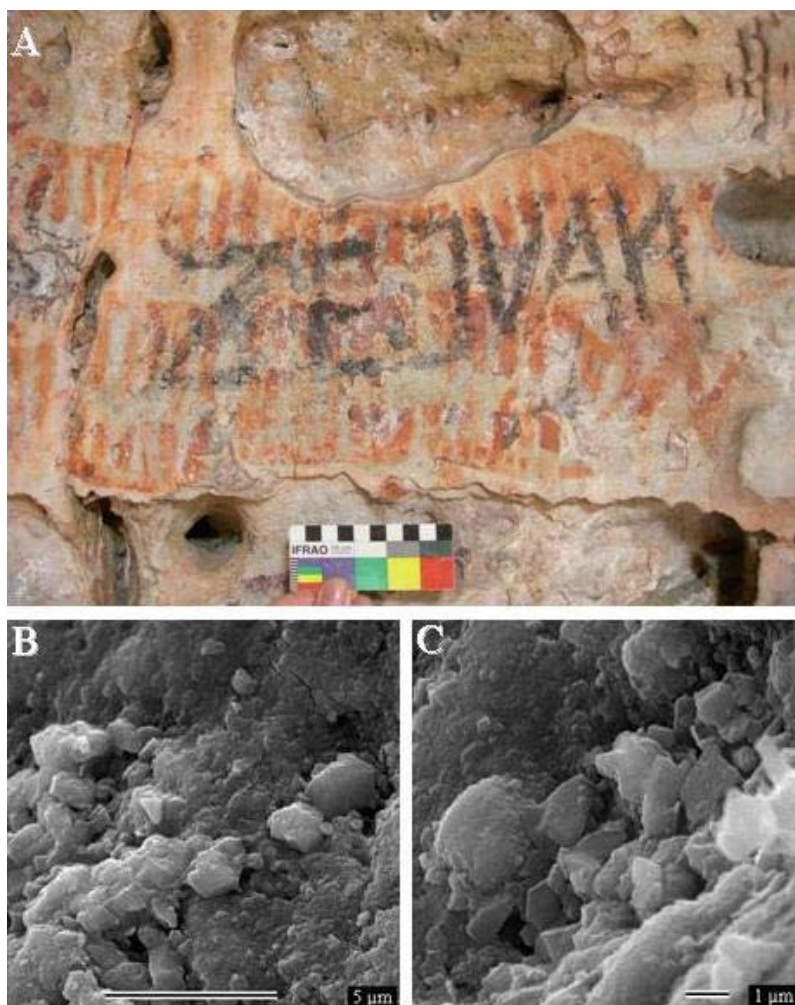


Figura 75 – Pintura rupestre da qual a amostra PC-2 (Munsell 5YR 5/8) foi coletada e respectivas micrografias de MEV. Pedra do Castelo, Castelo do Piauí.

A microanálise por EDS exibiu sinais de ferro, atribuído ao pigmento vermelho-alaranjado da amostra PC-2 (Figura 76A). Fósforo e alumínio (Figura 76A) e cálcio e enxofre (Figura 76B) são indicativos da presença de eflorescências salinas, tanto em áreas pintadas quanto naquelas desprovidas de matéria corante. O carbono detectado na análise deve ser oriundo de depósito salino, embora a possibilidade de carvão usado em pichações atuais não seja descartada e o carbono usado no processo de metalização também seja considerado.

5.4.2 PC-3 (Pintura vermelho-amarronzada)

A micromorfologia da amostra PC-3 é inomogênea, com fibras dispersas sobre a superfície (Figura 77 A e B), sais (Figura 77 C e D) e partículas de pigmentos com diferentes feições e tamanhos (Figura 77 E e F).

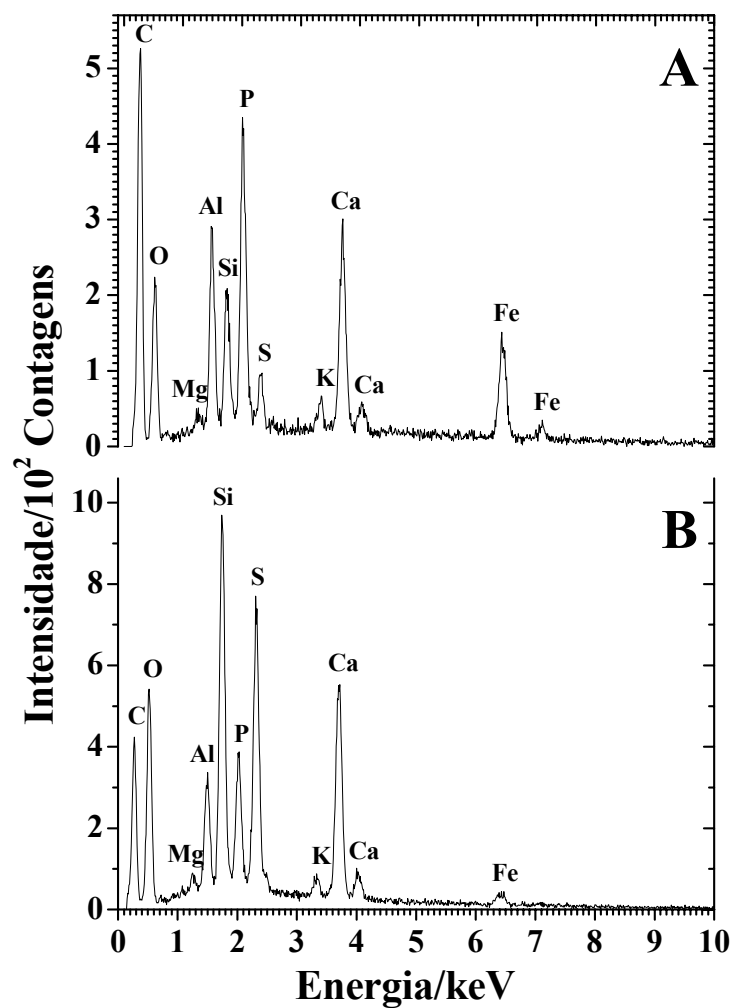


Figura 76 – Espectros EDS da amostra PC-2, Pedra do Castelo, Castelo do Piauí.

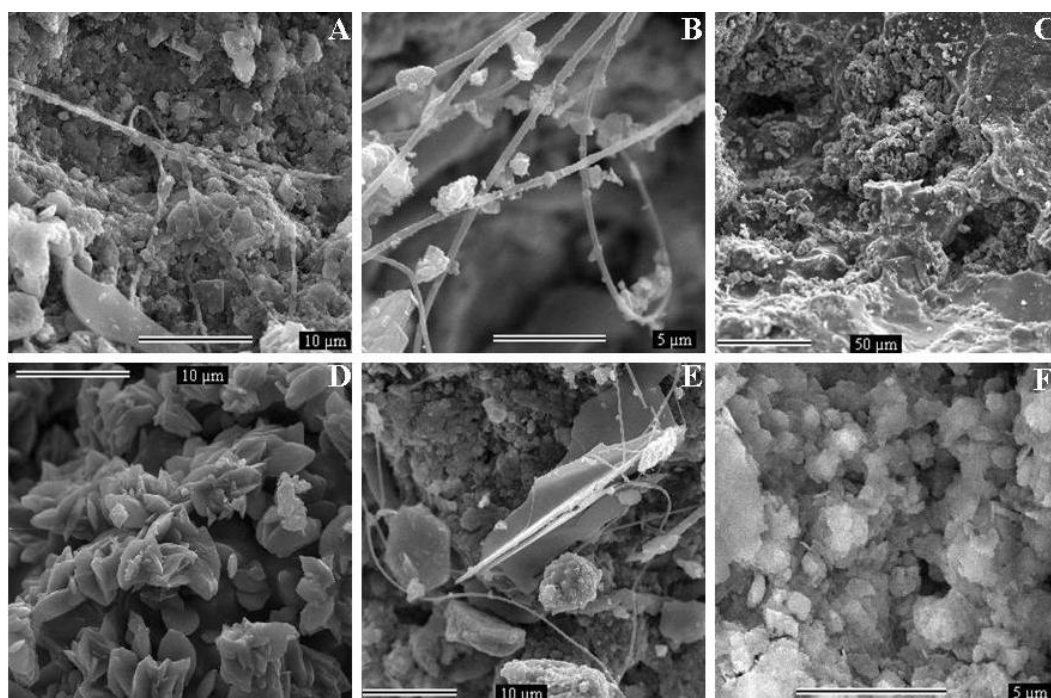


Figura 77 – Micrografias de MEV da amostra PC-3, Pedra do Castelo, Castelo do Piauí.

A composição química elementar, determinada através de microanálise por EDS, apontou ferro e oxigênio como elementos predominantes na constituição dos concentrados de pigmento (Figura 78A). Indícios de eflorescências salinas ricas em cálcio e enxofre (gipsita, a julgar pela Figura 77D) e fósforo e magnésio também foram verificados (Figura 78B).

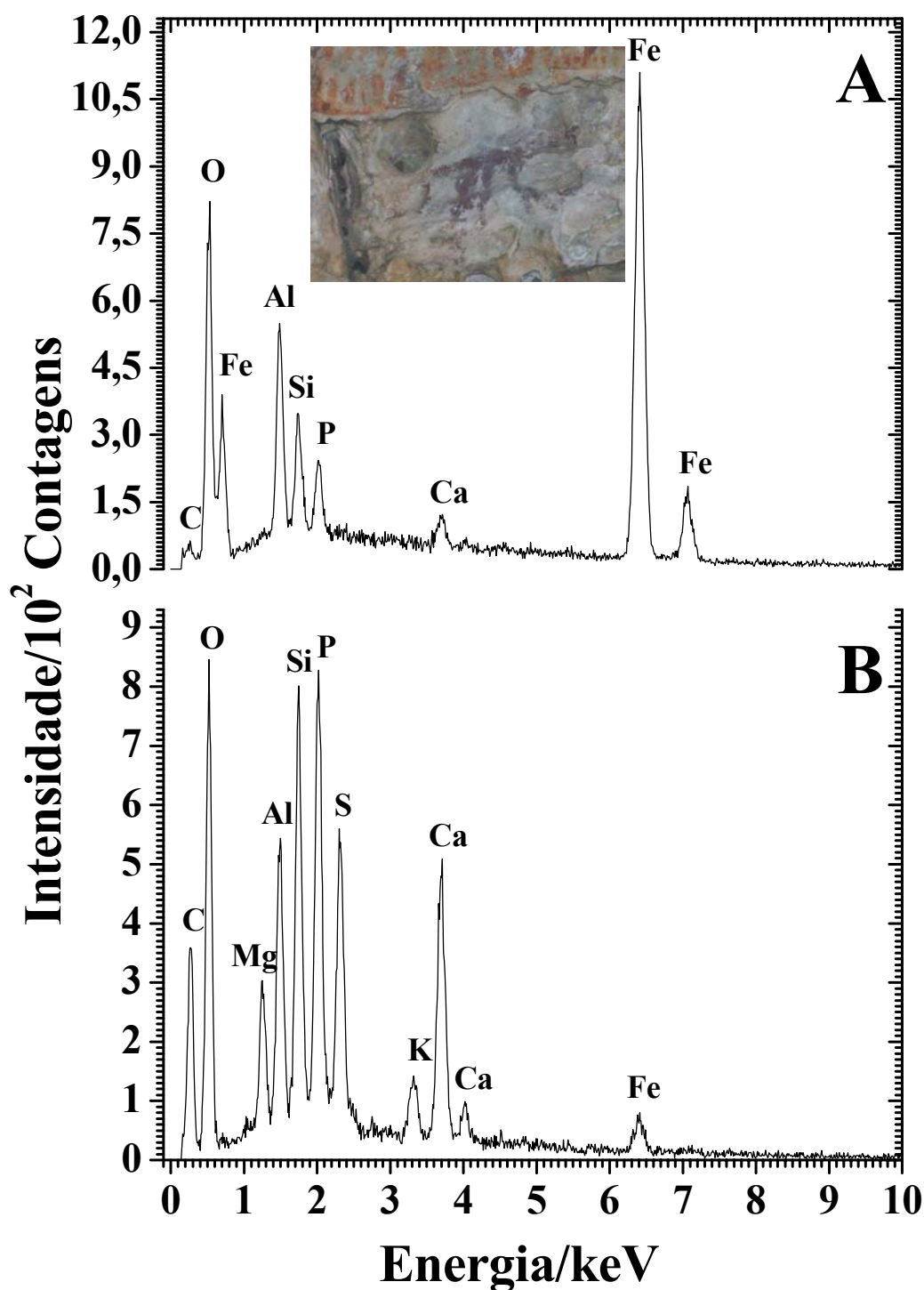


Figura 78 – Espectros EDS da amostra PC-3 e detalhe do ponto de coleta na pintura rupestre (Munsell 10R 3/2), Pedra do Castelo, Castelo do Piauí.

5.4.3 PC-4 (Pintura vermelho-escura)

A micromorfologia da amostra PC-4 evidenciou feições superficiais bastante inhomogêneas, conforme pode ser observado nas micrografias da Figura 79. Fibras se ramificam ao longo da superfície, verificando-se também partículas em formato de discos.

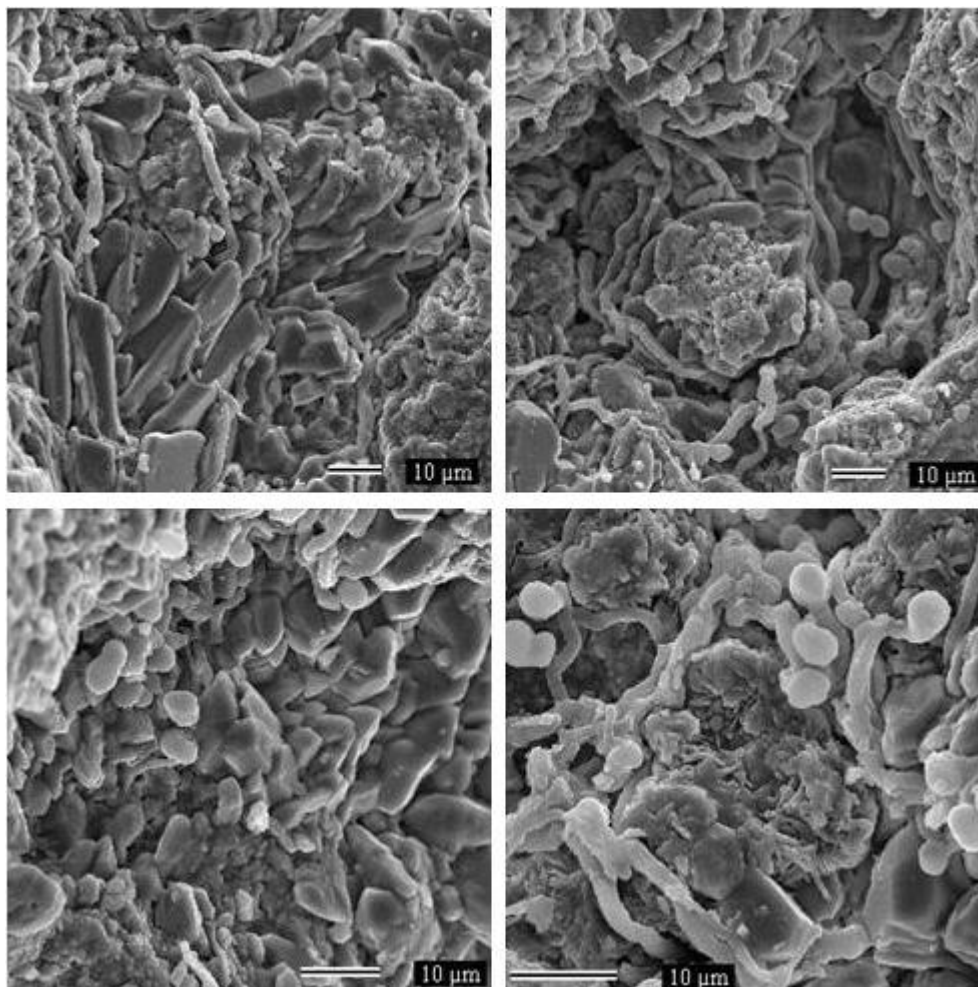


Figura 79 – Micrografias de MEV da amostra PC-4, Pedra do Castelo, Castelo do Piauí.

Embora o teor de ferro na amostra PC-4 seja de 16,73(2) massa% (composição expressa como Fe_2O_3 ; Tabela 5), o sinal referente a este elemento (Figura 80A), obtido na microanálise por EDS, foi considerado baixo, devido ao mascaramento pelas eflorescências salinas ricas em enxofre e cálcio (Figura 80 A e C) e fósforo (Figura 80D).

A investigação das espécies cristalinas por difração de raios X em incidência rasante (Figura 81) confirmou que a cor vermelho-escura da pintura rupestre foi obtida com o uso da hematita, $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ (JCPDS # 33-664), revelando ainda a existência de quartzo, SiO_2 (JCPDS # 46-1045) e de gipsita, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (JCPDS # 33-311) na superfície pintada.

O difratograma do substrato rochoso exibiu reflexos cristalográficos do quartzo e do fosfato de alumínio, AlPO_4 (JCPDS # 3-447).

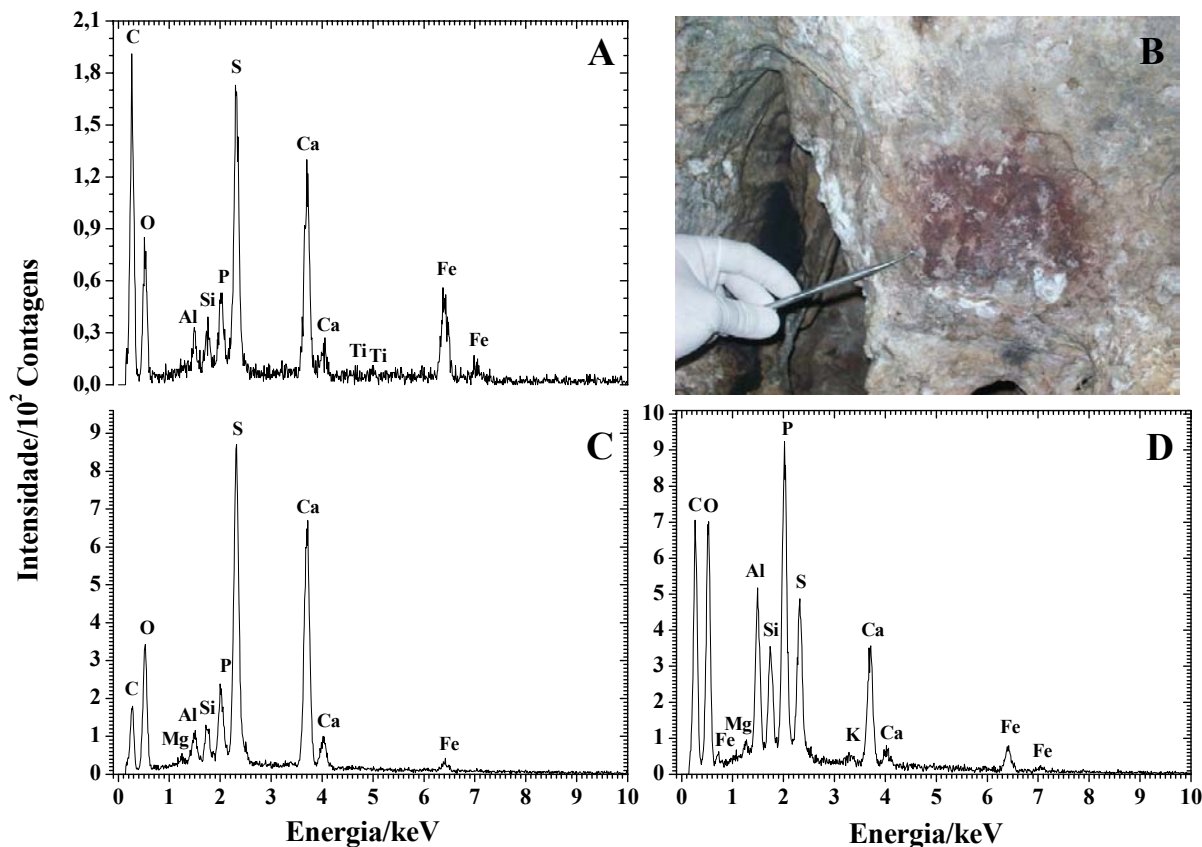


Figura 80 – Espectros EDS da amostra PC-4 e detalhe do ponto de coleta na pintura rupestre (Munsell 10R 2.5/2), Pedra do Castelo, Castelo do Piauí.

Uma medida Mössbauer a 298 K, em geometria de retroespalhamento, sugere que a hematita tem pequeno tamanho de partícula, pois o espectro CEMS (Figura 82) exibiu apenas as linhas de absorção de um duplete típico de Fe^{3+} , com deslocamento isomérico de $\sim 0,39 \text{ mm s}^{-1}$.

Essa suposição foi reforçada pelo espectro Mössbauer coletado a 110 K (Figura 83), em geometria de transmissão, o qual exibiu um sexteto característico de hematita, com $B_{hf} \sim 53,1 \text{ T}$, $\delta \sim 0,47 \text{ mm s}^{-1}$ e $\varepsilon \sim -0,24 \text{ mm s}^{-1}$, correspondente a 35% da área subspectral relativa, indicando que parte das partículas conseguiu atingir estado de ordenamento magnético, abaixo da temperatura de bloqueio superparamagnético. Permaneceu ainda um duplete central bastante intenso, com $\delta \sim 0,50 \text{ mm s}^{-1}$ e $\Delta \sim 0,48 \text{ mm s}^{-1}$, correspondente a 65% da área subspectral relativa, que foi atribuído a Fe^{3+} .

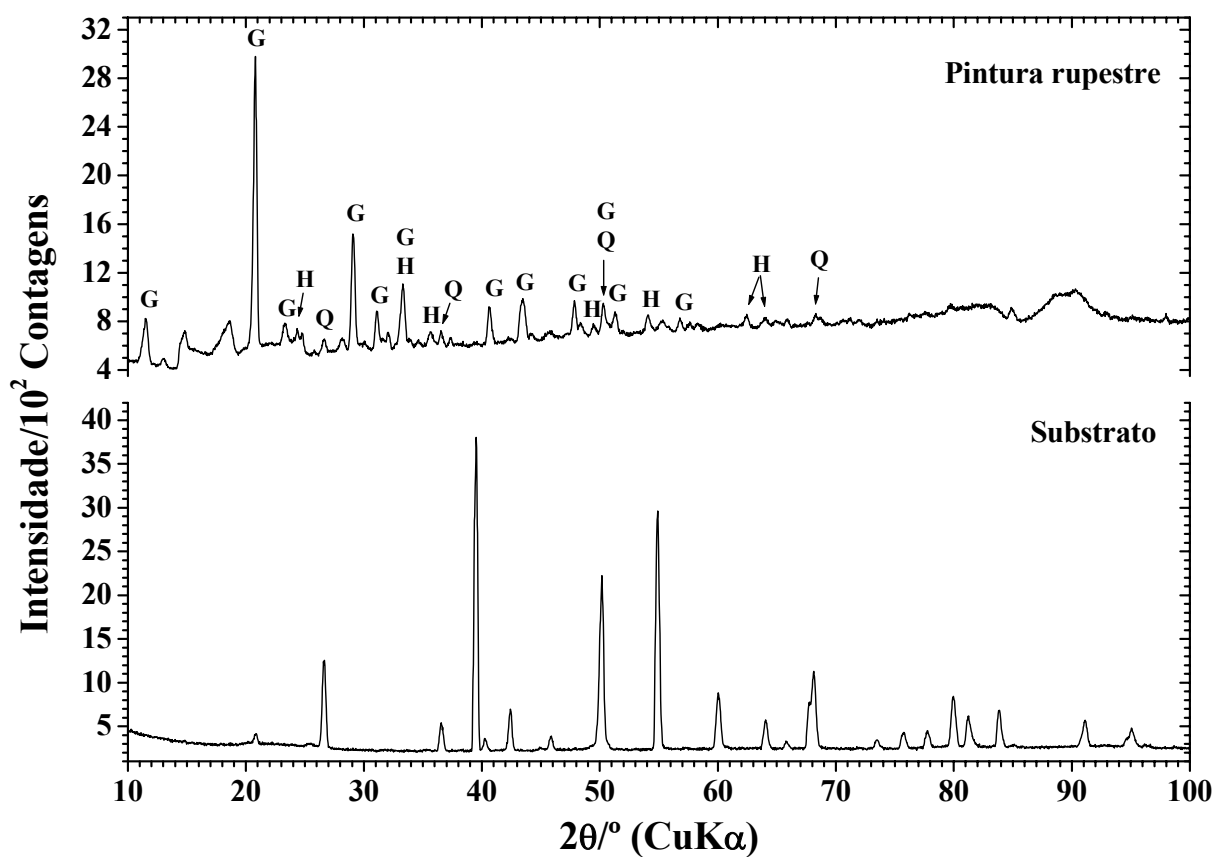


Figura 81 – Difratomogramas de raios X em incidência rasante da amostra PC-4, superfície pintada e substrato rochoso. H = hematita, $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$; Q = quartzo, SiO_2 ; G = gipsita, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Pedra do Castelo, Castelo do Piauí.

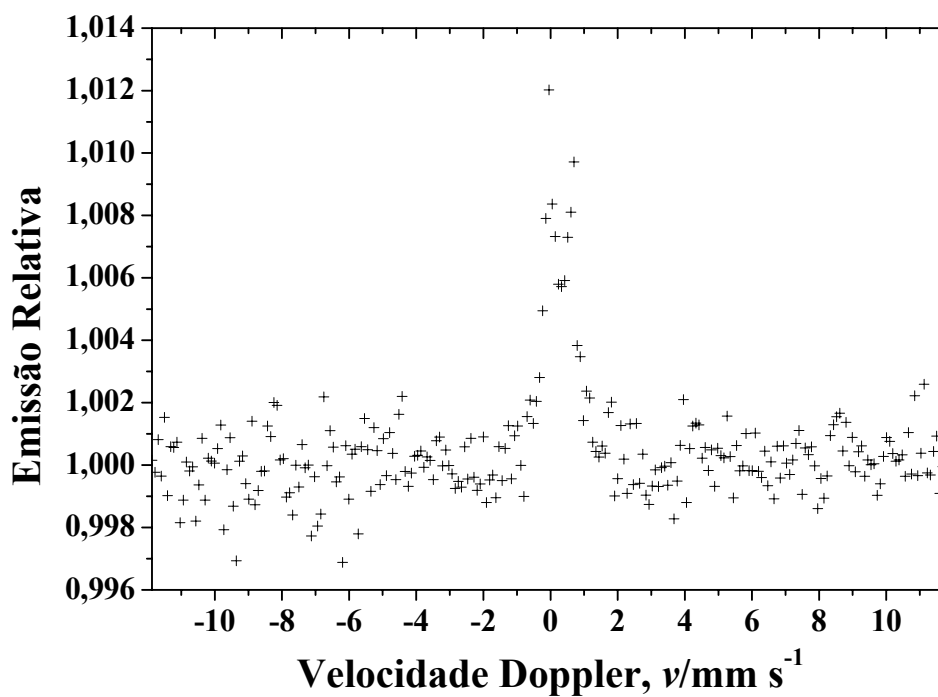


Figura 82 – Espectro Mössbauer (obtido por CEMS) da amostra PC-4 à temperatura ambiente. Pedra do Castelo, Castelo do Piauí.

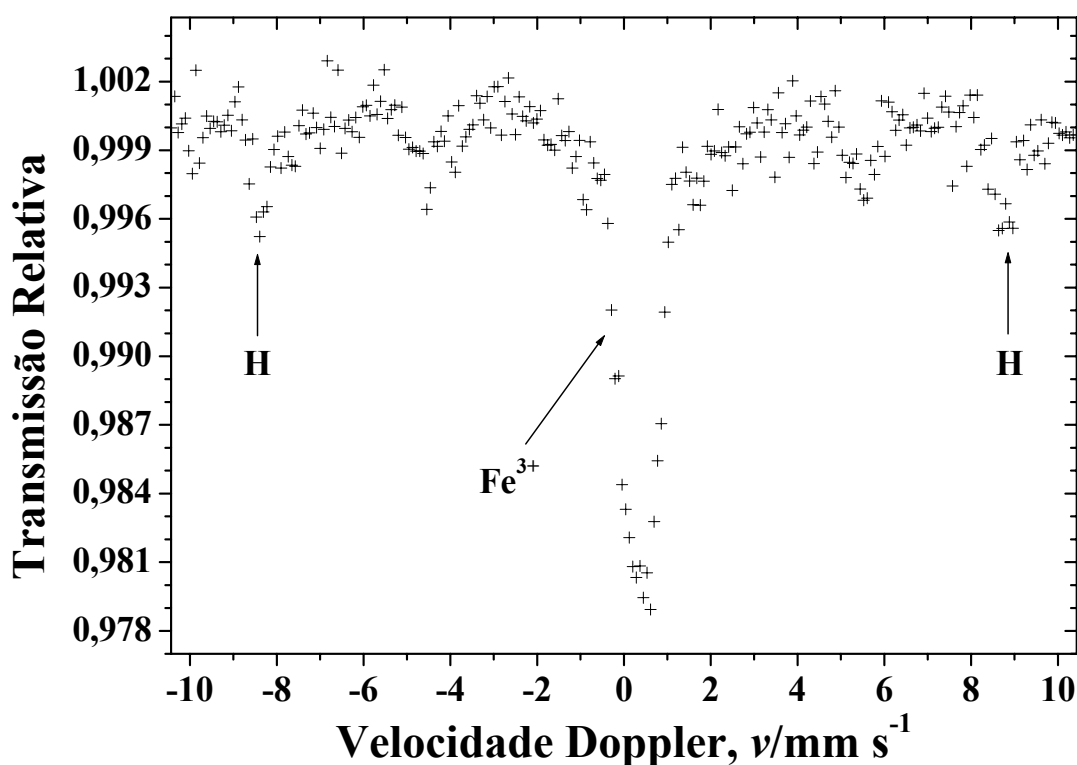


Figura 83 – Espectro Mössbauer da amostra PC-4, coletado na temperatura de 110 K, em geometria de transmissão. H = hematita. Pedra do Castelo, Castelo do Piauí.

5.4.4 PC-9 (Eflorescência salina branca)

A amostra PC-9 foi avaliada por difração de raios X do pó e revelou reflexos cristalográficos da taranakita, $\text{H}_6\text{K}_3\text{Al}_5(\text{PO}_4)_8 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$, análise qualitativa feita por comparação com a ficha JCPDS # 29-981 (Figura 84).

5.4.5 PC-10 (Pintura vermelha)

As micrografias de MEV revelaram que a amostra PC-10 também tem finas fibras dispersas ao longo da superfície (Figura 85).

Na microanálise feita por EDS não foi possível evidenciar o ferro constituinte do material pigmentante, devido aos depósitos salinos ricos em fósforo, magnésio e oxigênio, existentes sobre a camada pintada (Figura 86 A e B).

Os teores (determinados por EDXRF; composição expressa na forma do óxido do elemento correspondente) de fósforo e magnésio na amostra PC-10 são de 35,41(9) e 4,7(3) massa%, respectivamente (Tabela 5).

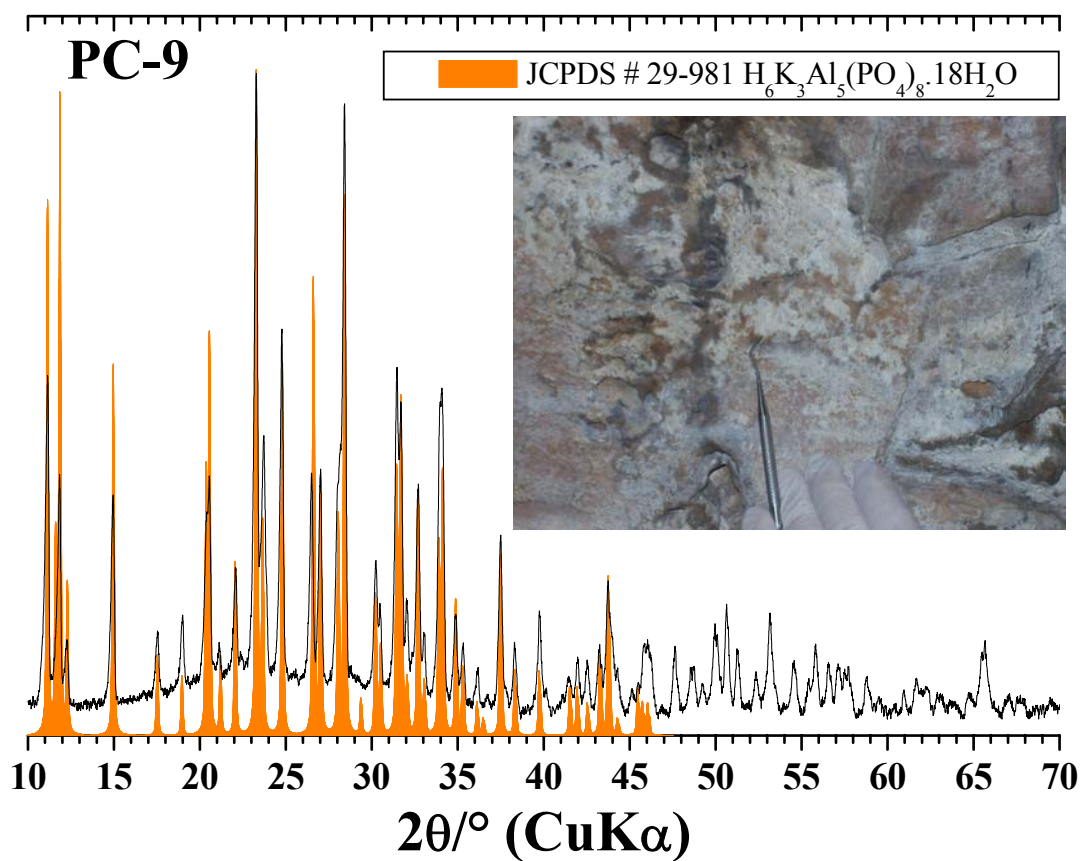


Figura 84 – Difratoograma de raios X do pó da amostra PC-9 e detalhe do ponto de coleta. Pedra do Castelo, Castelo do Piauí.

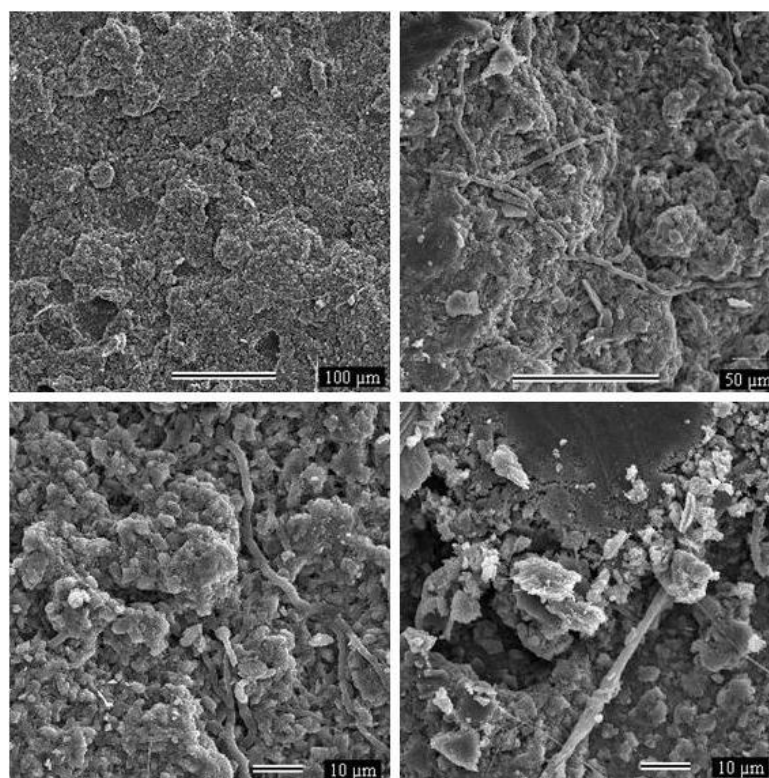


Figura 85 – Micrografias de MEV da amostra PC-10, Pedra do Castelo, Castelo do Piauí.

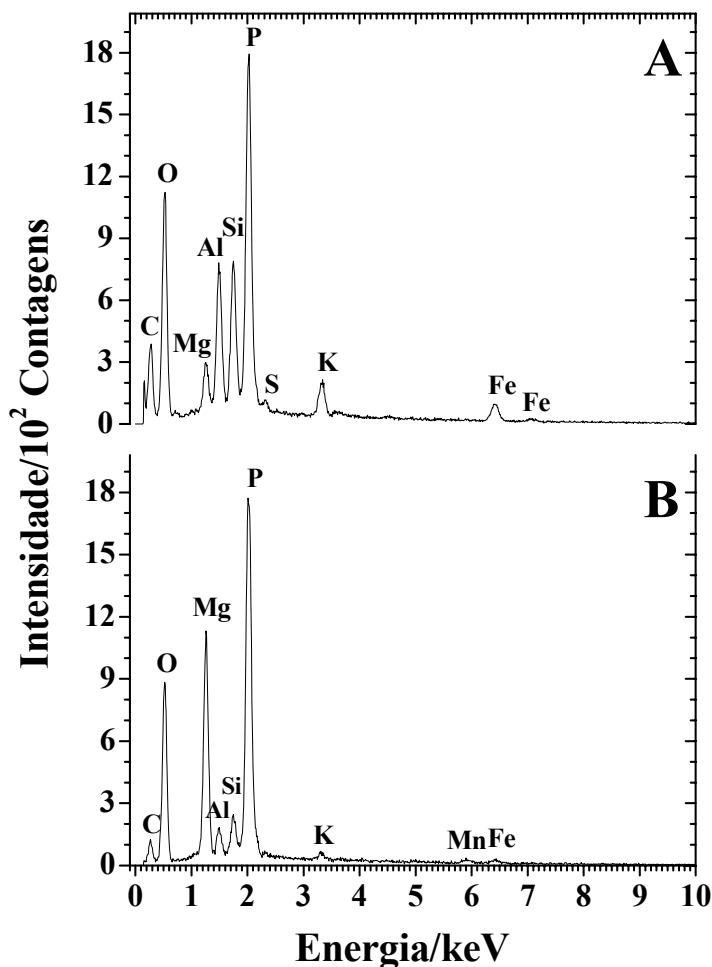


Figura 86 – Espectros EDS da amostra PC-10 (Munsell 2.5YR 4/8), Pedra do Castelo, Castelo do Piauí.

5.4.6 PC-11 (Pintura preta preenchendo gravura)

As feições morfológicas da amostra PC-11, observadas por MEV, podem ser apreciadas na Figura 87. O interessante é que se trata de uma gravura rupestre preenchida com pigmento preto, considerando ainda o ato de vandalismo em que uma pichação atual feita com tinta a óleo amarela recobriu quase integralmente o registro gráfico. A imagem da gravura, ilustrada na Figura 88B, foi obtida após o procedimento de limpeza da pichação.

A microanálise por EDS evidenciou claramente o carbono do pigmento preto, presumivelmente carvão vegetal (Figura 88A e C) e apontou também um elevado teor de ferro (Figura 88D), sugerindo que deve haver pigmento rico em óxidos de ferro sobreposto pelo pigmento preto. A presença de grafismos rupestres pintados em vermelho ao longo de todo o paredão, inclusive na vizinhança imediata da gravura, é um forte sugestivo de que possa haver pigmento vermelho sob o preto. Chumbo, cromo e bário são constituintes da tinta amarela da pichação. O fósforo foi atribuído a depósito salino (Figura 88D).

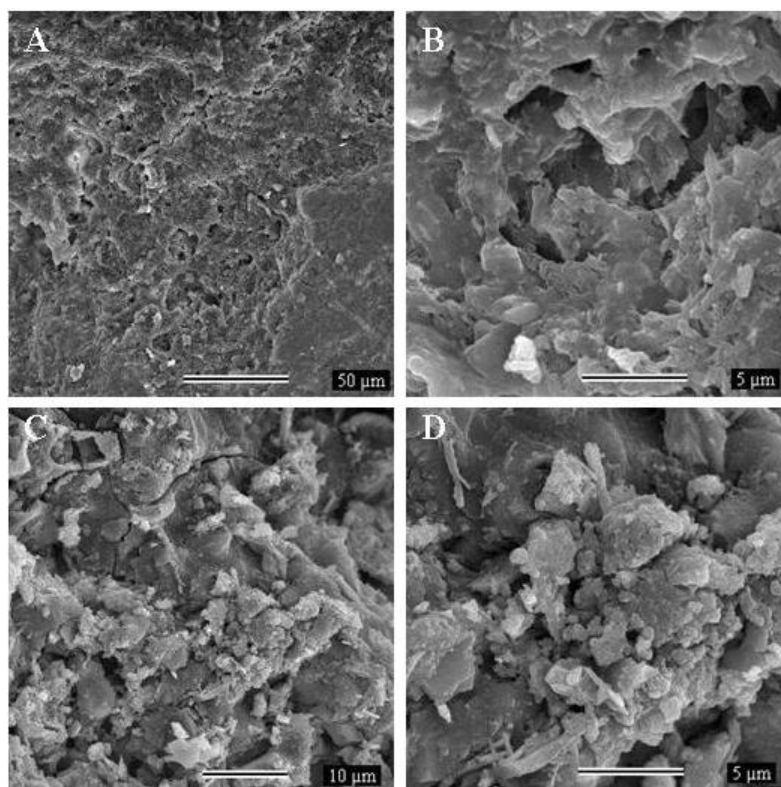


Figura 87 – Micrografias de MEV da amostra PC-11, Pedra do Castelo, Castelo do Piauí.

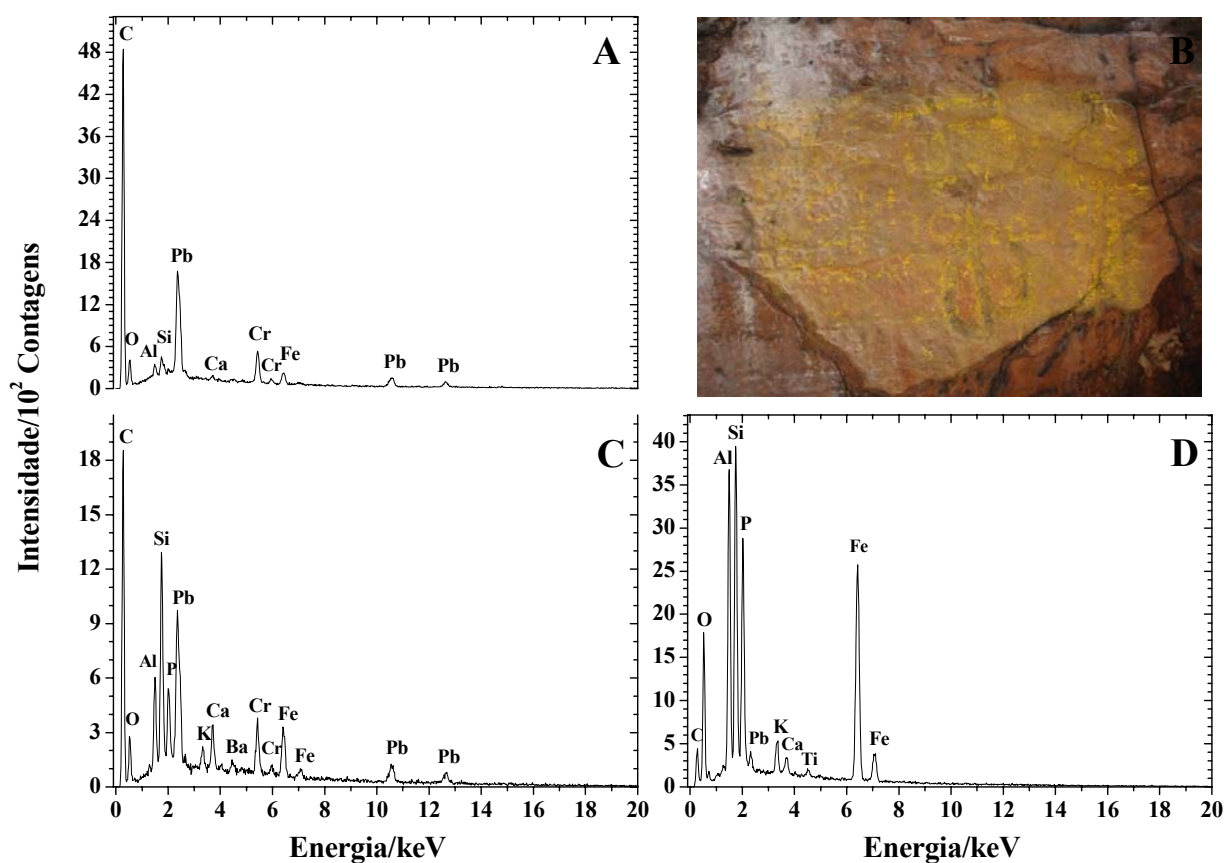


Figura 88 – Espectros EDS da amostra PC-11 e detalhe do ponto de coleta. Pedra do Castelo, Castelo do Piauí.

5.4.7 PC-12 (Eflorescência salina)

A medida de difração de raios X do pó da amostra PC-12 exibiu reflexos cristalográficos da newberita, $\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, análise qualitativa feita por comparação com a ficha JCPDS # 35-780 (Figura 89).

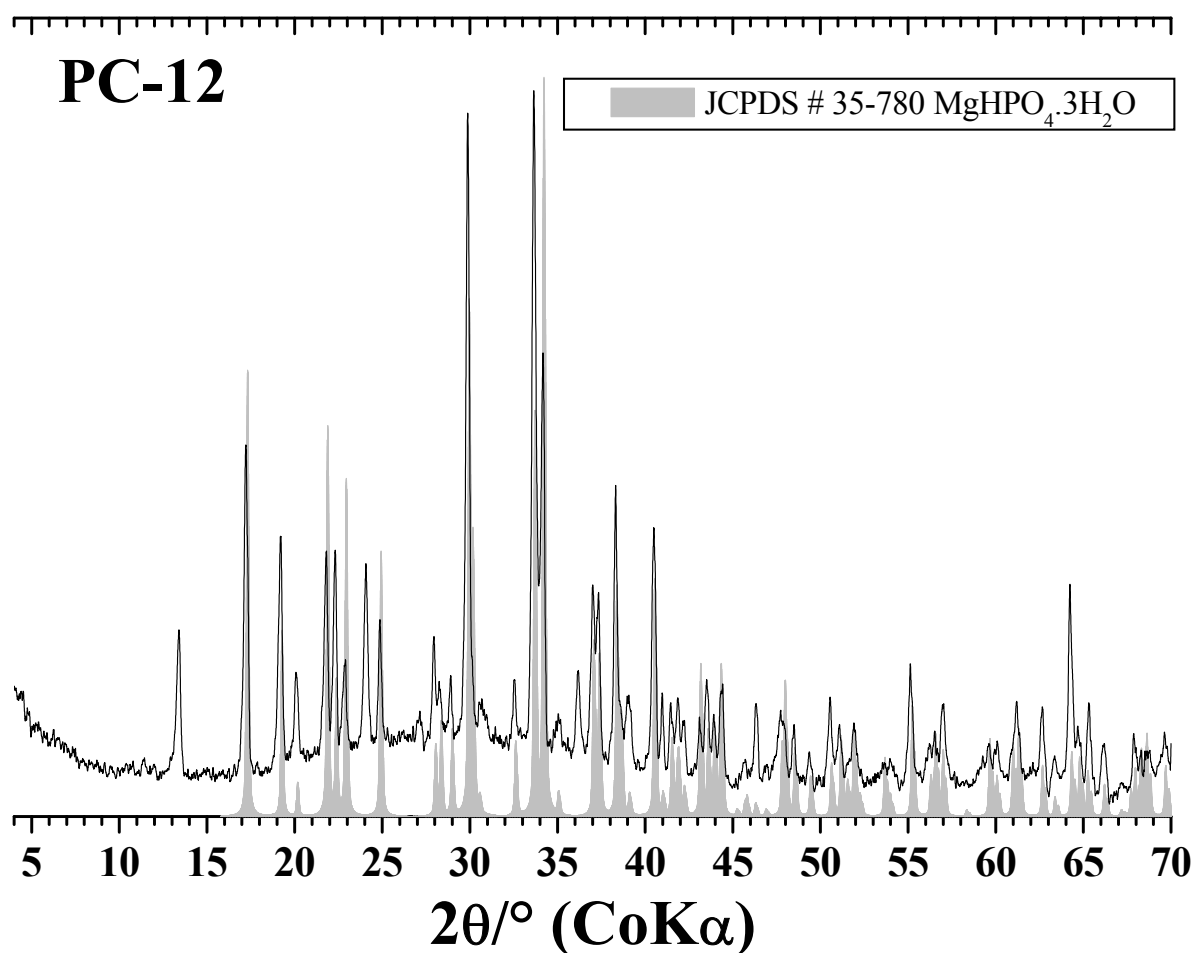


Figura 89 – Difratoograma de raios X do pó da amostra PC-12, Pedra do Castelo, Castelo do Piauí.

5.4.8 PC-13 (Eflorescência salina)

A investigação das fases cristalinas da amostra PC-13, feita por difração de raios X do pó, revelou reflexos cristalográficos das espécies $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$ (JCPDS # 23-767), $\text{KAl}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ (JCPDS # 47-1885) e SiO_2 (JCPDS # 46-1045) (Figura 90).

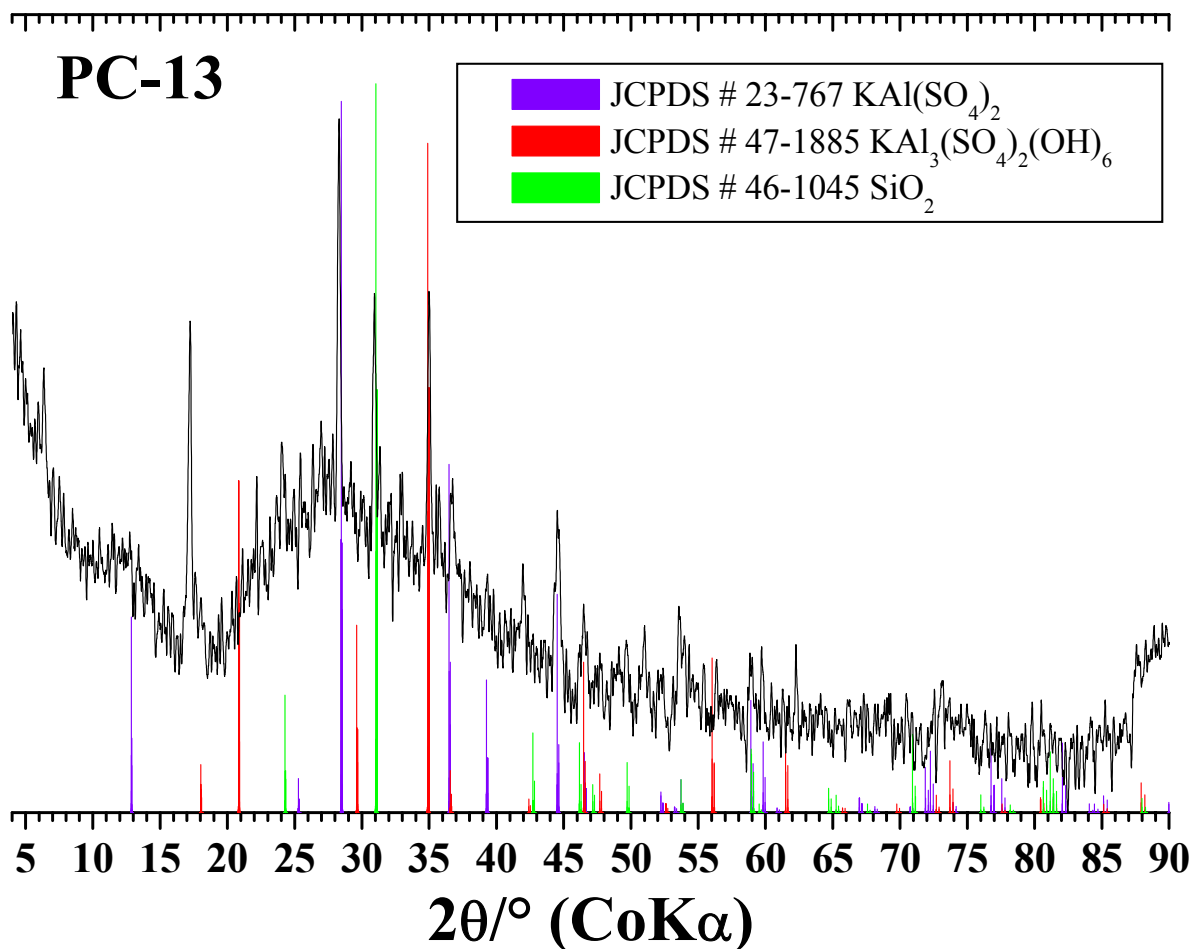


Figura 90 – Difratoograma de raios X do pó da amostra PC-13, Pedra do Castelo, Castelo do Piauí.

5.5 Pedra da Gameleira

A composição química elementar de quatro amostras, obtida por fluorescência de raios X, está apresentada na Tabela 6. Nesta análise, o ferro, teor expresso como Fe_2O_3 , contribui numa faixa de pouco mais de 7,1 a 19,6 massa%, exceto a amostra PG-6, que é constituída essencialmente por eflorescência salina. Deve-se ainda considerar o fator de diluição pelos silicatos, do substrato rochoso.

5.5.1 PG-1 (Pintura vermelho-clara)

As feições morfológicas da amostra PG-1 podem ser observadas nas micrografias de MEV da Figura 91. O arenito do substrato rochoso é muito poroso (Figura 91 A e B) e os concentrados de pigmento têm partículas relativamente homogêneas (Figura 91 C-F).

Tabela 6 – Composição química elementar*, determinada por EDXRF, expressa em proporção em massa, na forma do óxido do elemento correspondente. Pedra da Gameleira, Castelo do Piauí.

	Teor de óxidos/massa%			
	PG-1	PG-2	PG-5	PG-6
SiO ₂	33,9(2)	28,7(2)	46,1(3)	37,2(2)
Al ₂ O ₃	26,5(4)	25,9(5)	21,6(6)	27,9(4)
P ₂ O ₅	14,0(1)	2,9(1)	3,3(1)	12,1(1)
Fe ₂ O ₃	7,11(1)	19,58(2)	17,13(2)	1,095(5)
SO ₃	12,83(7)	16,07(8)	6,04(7)	15,97(8)
K ₂ O	3,51(2)	3,15(3)	1,93(2)	2,91(2)
TiO ₂	1,170(9)	1,43(1)	1,51(1)	0,416(7)
CaO	0,74(1)	2,01(2)	0,86(1)	3,32(2)
BaO			0,70(3)	
ZrO ₂	0,059(1)	0,066(1)	0,118(1)	
MnO	0,071(2)	0,089(3)	0,064(3)	0,063(2)
ZnO	0,017(1)	0,032(1)	0,022(1)	0,027(1)
Tm ₂ O ₃			0,35(2)	
SrO	0,025(1)	0,023(1)	0,039(1)	0,011(1)
Sm ₂ O ₃			0,114(7)	
V ₂ O ₅	0,072(4)	0,041(5)		0,027(3)
CuO		0,017(1)		0,010(1)

* Incertezas fornecidas pelo equipamento, de uma única sondagem analítica de cada amostra.

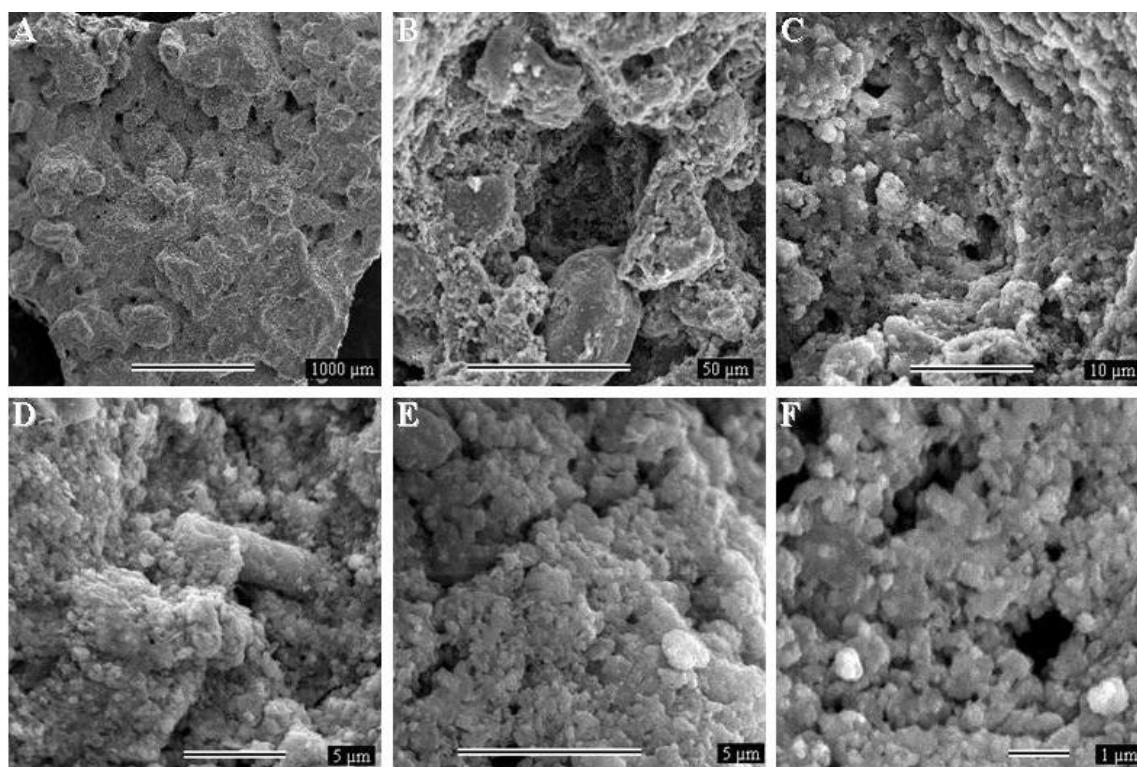


Figura 91 – Micrografias de MEV da amostra PG-1, Pedra da Gameleira, Castelo do Piauí.

A microanálise por EDS indicou que os concentrados de pigmento são formados por minerais ricos em ferro (Figura 92A) e apontou indícios que sugerem a existência de eflorescências salinas contendo potássio, enxofre, fósforo e alumínio, sobrepostas aos registros rupestres pintados (Figura 92C). O substrato rochoso é predominantemente constituído de silicatos ricos em alumínio (Figura 92D).

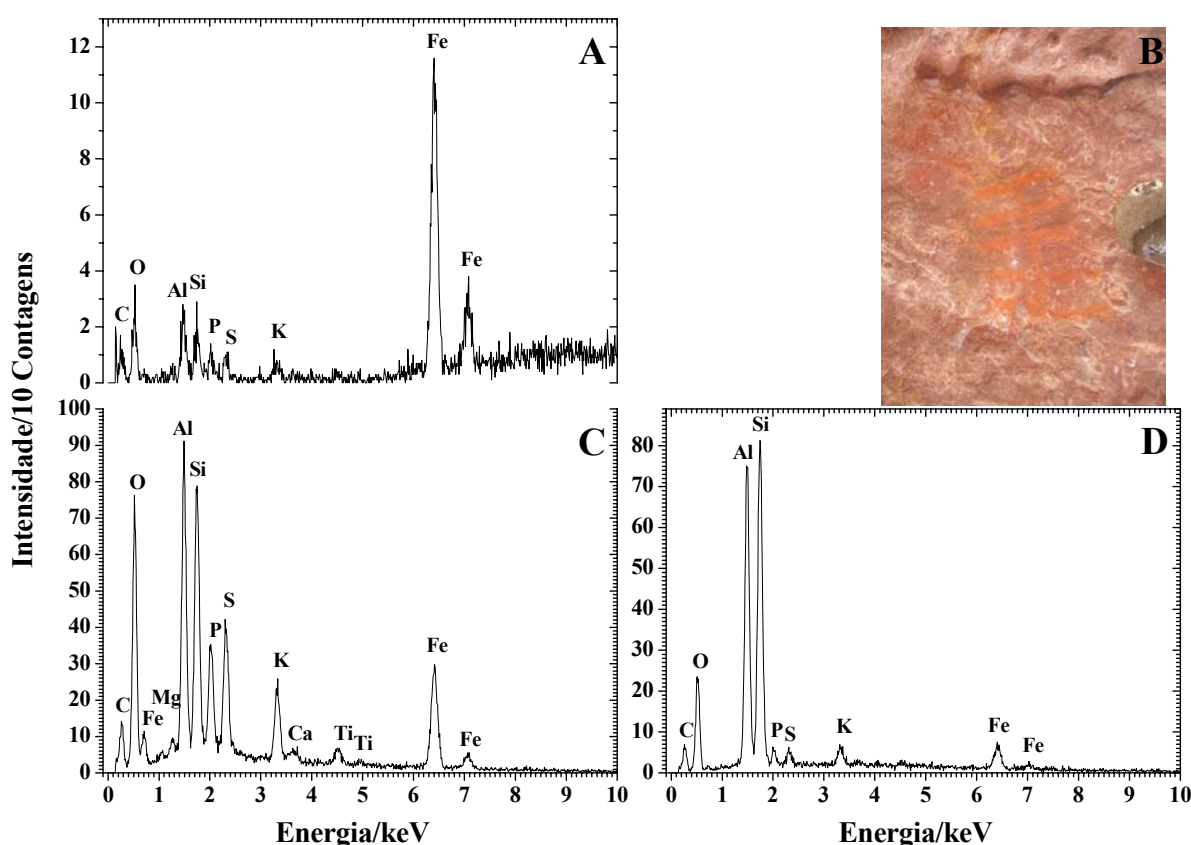


Figura 92 – Espectros EDS da amostra PG-1 (Munsell 2.5YR 3/6) e detalhe do ponto de coleta. Pedra da Gameleira, Castelo do Piauí.

A investigação das espécies cristalinas, por difração de raios X em incidência rasante, revelou que o pigmento base da pintura rupestre vermelho-clara é a hematita, $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ (JCPDS # 33-664). O difratograma exibiu ainda reflexos cristalográficos do quartzo, SiO_2 (JCPDS # 46-1045) e do sal $\text{KAl}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ (JCPDS # 47-1885) (Figura 93).

Medida similar feita no substrato arenítico apontou apenas reflexões do quartzo.

O espectro Mössbauer (Figura 94), obtido por CEMS, à temperatura ambiente, e parâmetros hiperfinos correspondentes (Tabela 7) confirmaram que a tinta pré-histórica da pintura rupestre vermelha contém predominantemente hematita. O perfil de distribuição do campo magnético hiperfino, apontou, em sua probabilidade máxima, a existência de pelo

menos quatro populações de hematitas, que, juntas, somam aproximadamente 67% da área subspectral relativa. Há também um duplete central característico de Fe^{3+} , com deslocamento isomérico, relativo ao αFe , de $0,36(1) \text{ mm s}^{-1}$, correspondente a $33,06(2)\%$ da área subspectral relativa.

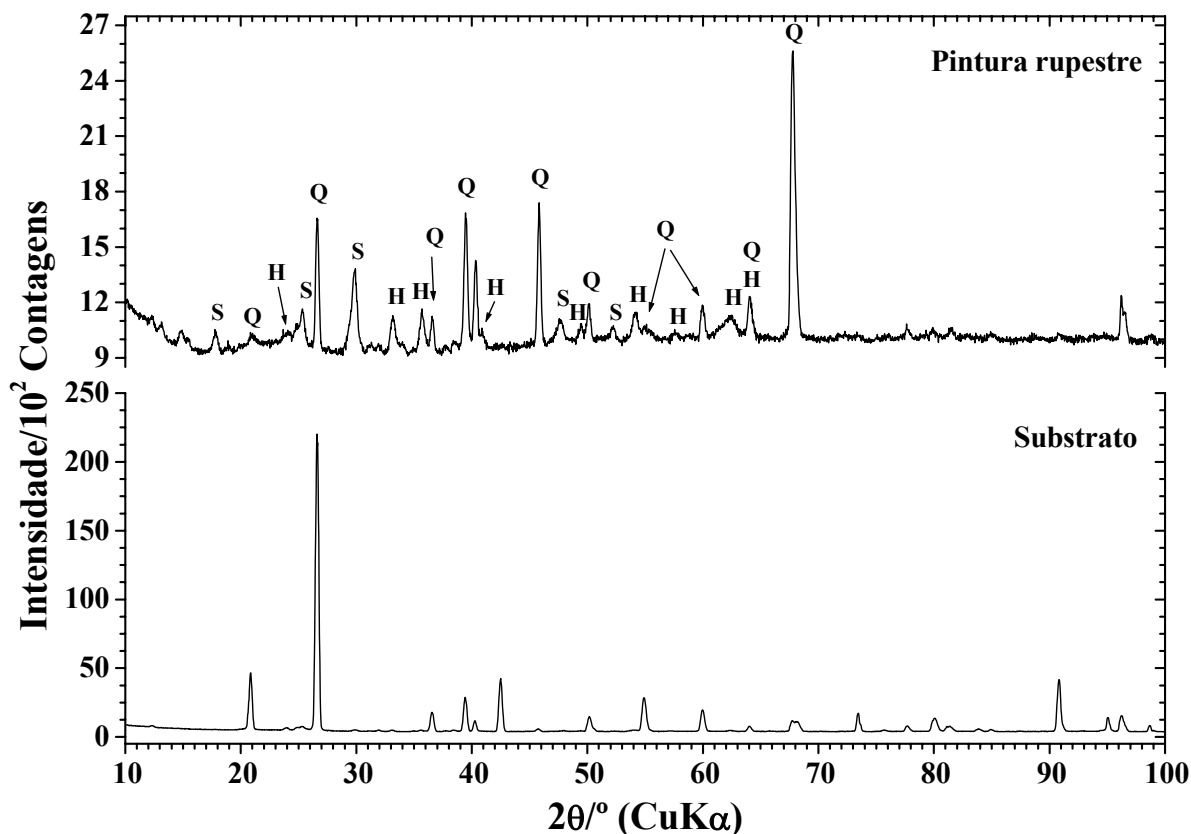


Figura 93 – Difratoogramas de raios X em incidência rasante da amostra PG-1, superfície pintada e substrato rochoso. H = hematita, $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$; Q = quartzo, SiO_2 ; S = $\text{KAl}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$. Pedra da Gameleira, Castelo do Piauí.

Tabela 7 – Parâmetros Mössbauer a 298 K. Amostra PG-1, Pedra da Gameleira, Castelo do Piauí.

Sítio do Fe	$\delta/\text{mm s}^{-1}$	$\varepsilon, \Delta/\text{mm s}^{-1}$	$\Gamma/\text{mm s}^{-1}$	B_{hf}/T	AR/%
Dist-Hematita	0,357(1)	-0,208 ^(#)	0,31 ^(*)	50,193(2)	30,06(1)
	0,353(1)	-0,208 ^(#)	0,31 ^(*)	51,4(1)	7,74(2)
	0,352(1)	-0,208 ^(#)	0,31 ^(*)	51,6(1)	7,74(2)
	0,350(1)	-0,208 ^(#)	0,31 ^(*)	52,419(3)	21,40(1)
Fe^{3+}	0,36(1)	0,88(1)	0,73(1)		33,06(2)

δ = deslocamento isomérico relativo ao αFe ; ε = deslocamento quadrupolar; Δ = desdobramento quadrupolar; Γ = largura de linha a meia altura; B_{hf} = campo magnético hiperfino; AR = área subspectral relativa. ^(*) parâmetro fixado durante o ajuste não-linear pelo método dos mínimos quadrados. ^(#) valor de deslocamento quadrupolar médio da distribuição.

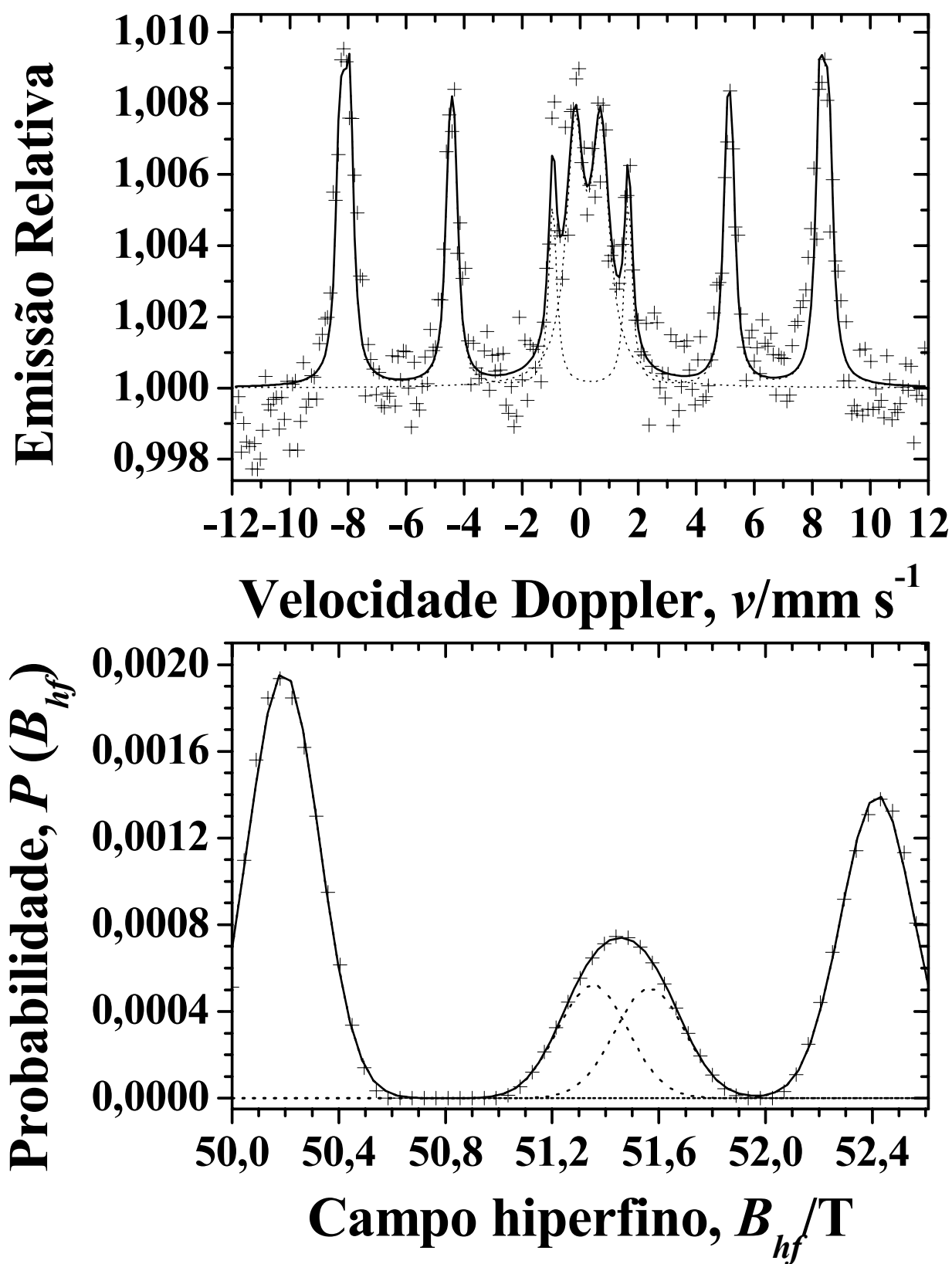


Figura 94 – Espectro Mössbauer (obtido por CEMS) da amostra PG-1 à temperatura ambiente e perfil correspondente de distribuição de campo magnético hiperfino. Pedra da Gameleira, Castelo do Piauí.

5.5.2 PG-3 (Pintura preta)

As micrografias de MEV (Figura 95) da amostra PG-3 mostraram a superfície porosa do arenito suporte e revelaram que o filme pictórico está coberto por uma camada de sais (Figura 95 C-E).

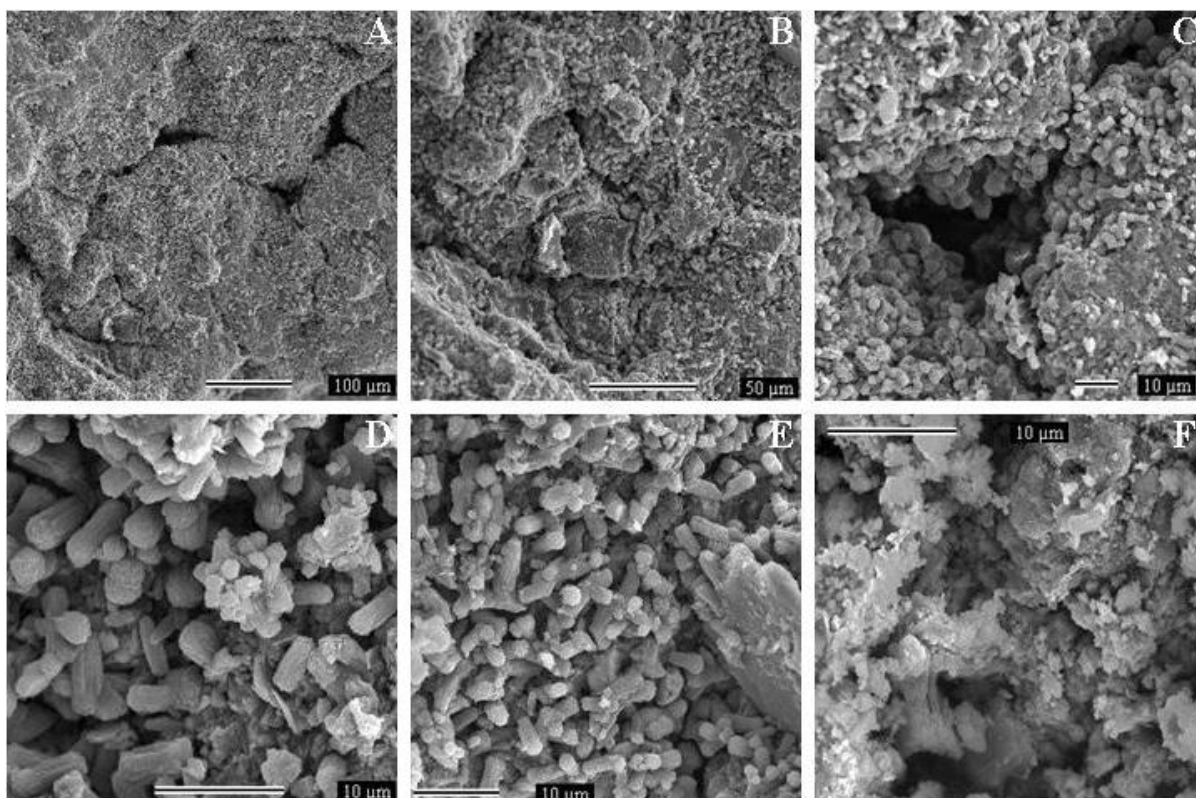


Figura 95 – Micrografias de MEV da amostra PG-3, Pedra da Gameleira, Castelo do Piauí.

A microanálise por EDS evidenciou que os depósitos salinos são ricos em alumínio, cálcio, enxofre, fósforo, potássio e cloro (Figura 96 A e C). O sinal de carbono (Figura 96D) é indicativo de que a pintura preta foi feita essencialmente com carvão vegetal. O elevado teor de ferro, associado ao carbono, é decorrente das manchas de tinta avermelhada, existentes sob e nas proximidades do pigmento preto.

O espectro Mössbauer a 110 K (Figura 97) e parâmetros hiperfinos respectivos (Tabela 8) indicaram que a mancha avermelhada sob o pigmento preto é predominantemente hematita, com $B_{hf} = 53,18(6)$ tesla, correspondente a 79(5)% da área subspectral relativa. Apesar da elevada dispersão dos dados experimentais, há também o esboço de um sexteto característico de Fe^{3+} , responsável por 21(3)% da área subspectral relativa.

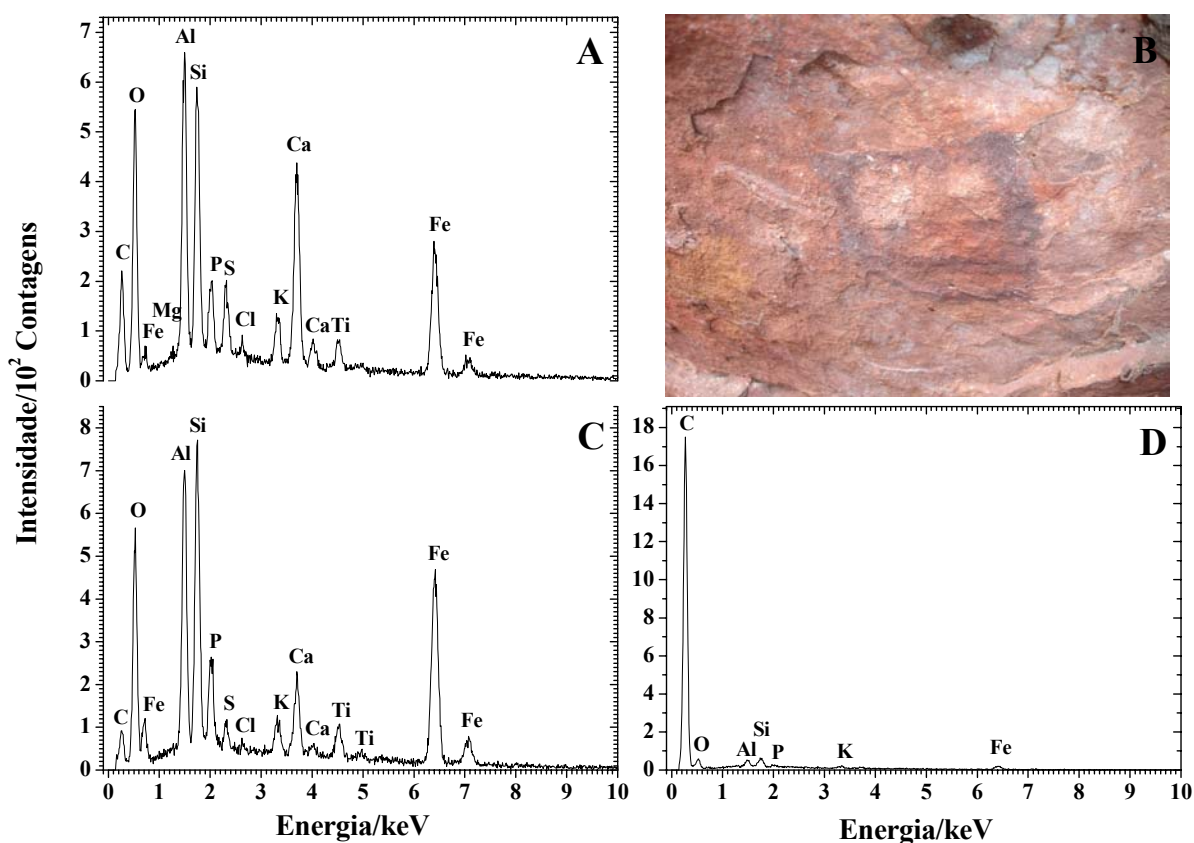


Figura 96 – Espectros EDS da amostra PG-3 (Munsell 2.5YR 3/2) e detalhe do ponto de coleta. Pedra da Gameleira, Castelo do Piauí.

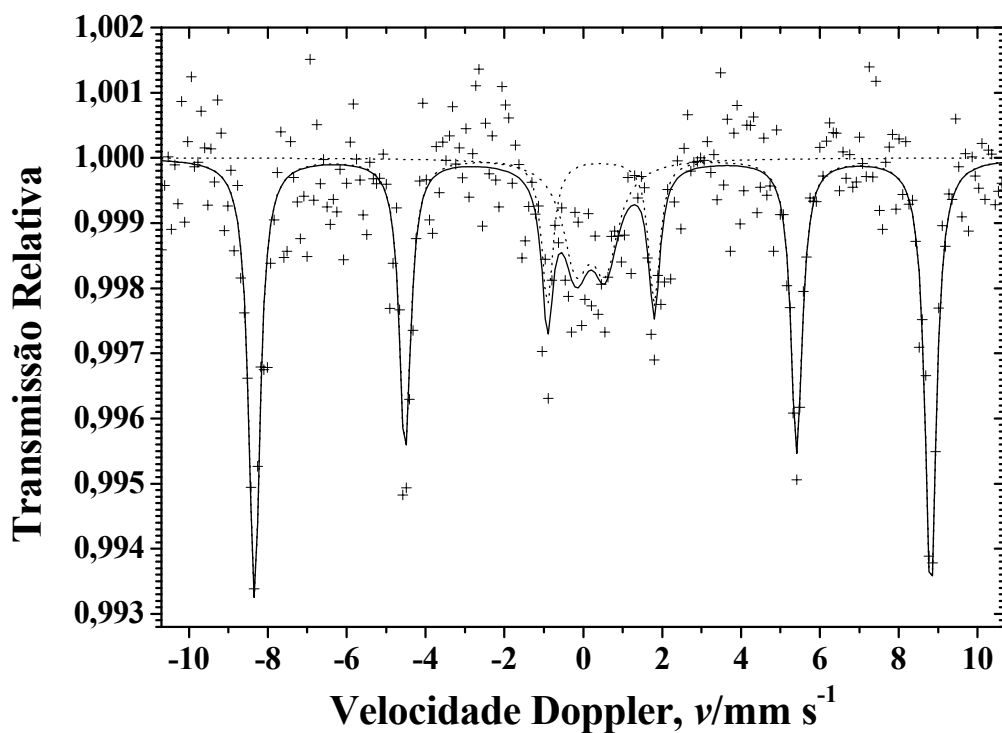


Figura 97 – Espectro Mössbauer da amostra PG-3, coletado na temperatura de 110 K, em geometria de transmissão. Pedra da Gameleira, Castelo do Piauí.

Tabela 8 – Parâmetros Mössbauer a 110 K. Amostra PG-3, Pedra da Gameleira, Castelo do Piauí.

Sítio do Fe	$\delta/\text{mm s}^{-1}$	$\varepsilon, \Delta/\text{mm s}^{-1}$	$\Gamma/\text{mm s}^{-1}$	B_{hf}/T	$AR/\%$
Hematita	0,487(8)	-0,21(2)	0,35(3)	53,18(6)	79(5)
Fe ³⁺	0,33(8)	0,7(1)	0,8(2)		21(3)

δ = deslocamento isomérico relativo ao αFe ; ε = deslocamento quadrupolar; Δ = desdobramento quadrupolar; Γ = largura de linha a meia altura; B_{hf} = campo magnético hiperfino; AR = área subspectral relativa.

5.5.3 PG-4 (Pintura vermelho-médio, com eflorescência salina)

O espectro Mössbauer da amostra PG-4 na temperatura de 298 K (Figura 98; parâmetros hiperfinos na Tabela 9) exibiu um sexteto com campo magnético hiperfino de 51,34(5) tesla e deslocamento quadrupolar de $-0,22(2) \text{ mm s}^{-1}$, típico de hematita, correspondendo a 91(6)% da área subspectral relativa. Um duplete com deslocamento isomérico, relativo ao αFe , $\delta = 0,46(5) \text{ mm s}^{-1}$ e $AR = 9(2)\%$ foi atribuído a Fe³⁺.

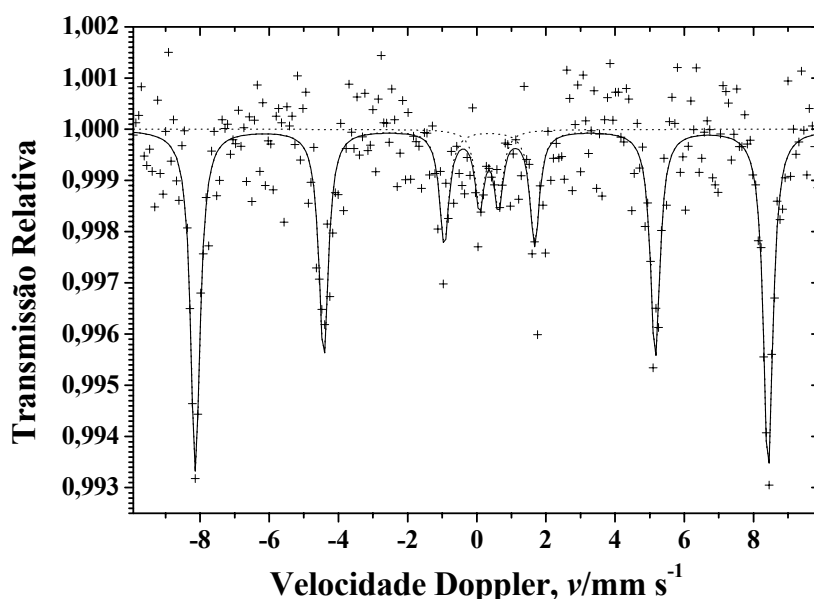


Figura 98 – Espectro Mössbauer da amostra PG-4 (Munsell 2.5YR 4/6), à temperatura ambiente, em geometria de transmissão, e detalhe do ponto de coleta. Pedra da Gameleira, Castelo do Piauí.

Tabela 9 – Parâmetros Mössbauer a 298 K. Amostra PG-4, Pedra da Gameleira, Castelo do Piauí.

Sítio do Fe	$\delta/\text{mm s}^{-1}$	$\varepsilon, \Delta/\text{mm s}^{-1}$	$\Gamma/\text{mm s}^{-1}$	B_{hf}/T	$AR/\%$
Hematita	0,363(8)	-0,22(2)	0,33(2)	51,34(5)	91(6)
Fe ³⁺	0,46(5)	0,55(9)	0,31 ^(*)		9(2)

δ = deslocamento isomérico relativo ao αFe ; ε = deslocamento quadrupolar; Δ = desdobramento quadrupolar; Γ = largura de linha a meia altura; B_{hf} = campo magnético hiperfino; AR = área subspectral relativa.

^(*) parâmetro fixado durante o ajuste não-linear pelo método dos mínimos quadrados.

5.5.4 PG-5 (Vestígio de pintura vermelho-escura)

A microanálise por EDS da amostra PG-5 foi muito comprometida em virtude do que pareceu, pela observação visual na microsonda, ser uma película vítrea, cuja constituição é essencialmente carbono (Figura 99 A e C). Esse material transparente sobrepõe-se integralmente ao pigmento vermelho-escuro e evitou o acesso aos componentes do material pictórico. O substrato rochoso é formado por silicatos ricos em alumínio (Figura 99D).

O teor de ferro na amostra em questão (Tabela 6), determinado por fluorescência de raios X, composição expressa como Fe_2O_3 , é de 17,13(2) massa%, havendo ainda a necessidade de se considerar o fator de diluição por silicatos, do próprio substrato rochoso.

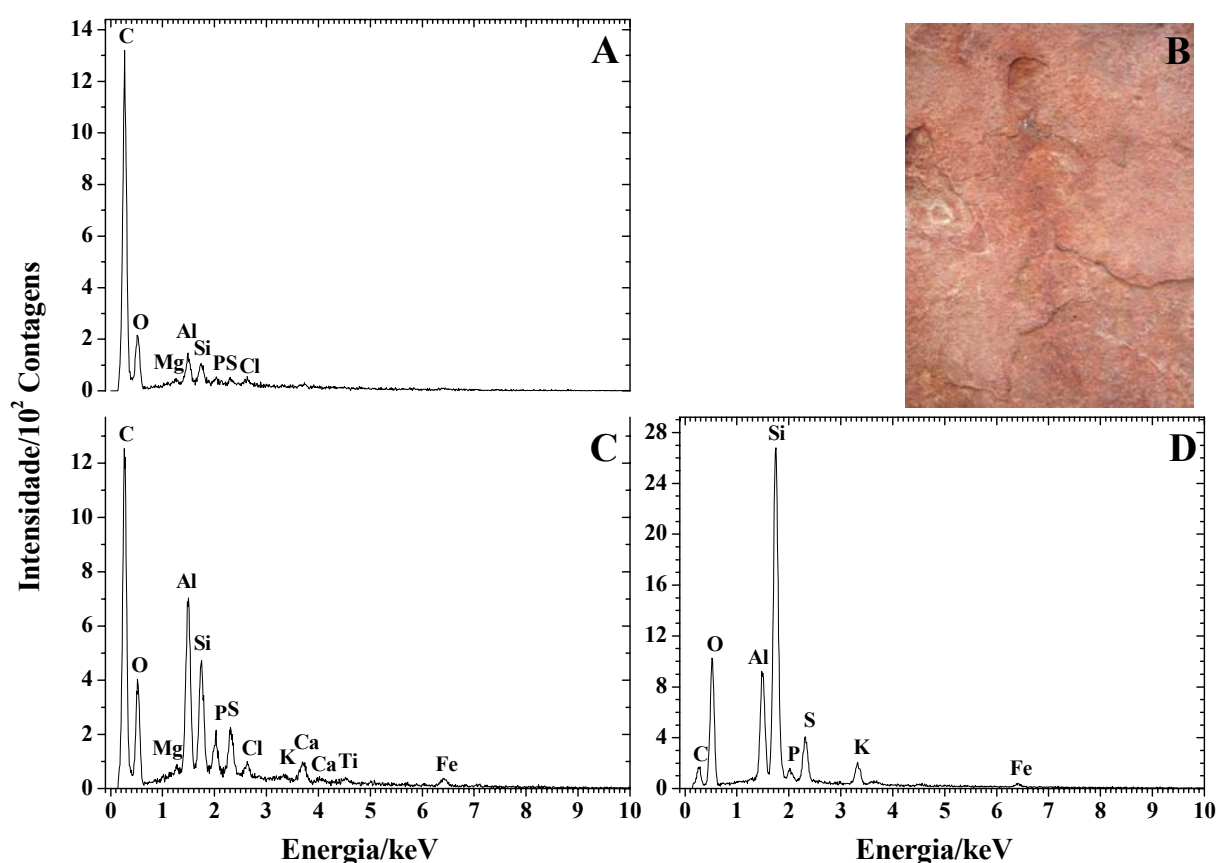


Figura 99 – Espectros EDS da amostra PG-5 (Munsell 10R 3/6) e detalhe do ponto de coleta. Pedra da Gameleira, Castelo do Piauí.

O espectro Mössbauer da amostra PG-5 (Figura 100), coletado na temperatura ambiente, apresenta um sexteto de hematita, com campo magnético hiperfino de 50,85(4) tesla e deslocamento quadrupolar de $-0,20(1) \text{ mm s}^{-1}$, que contribui com 86(3)% da

área subspectral relativa (Tabela 10), além de um duplete, atribuído a Fe^{3+} , com deslocamento isomérico, relativo ao αFe , de $0,395(4) \text{ mm s}^{-1}$, correspondente a $14(1)\%$ da área subspectral relativa.

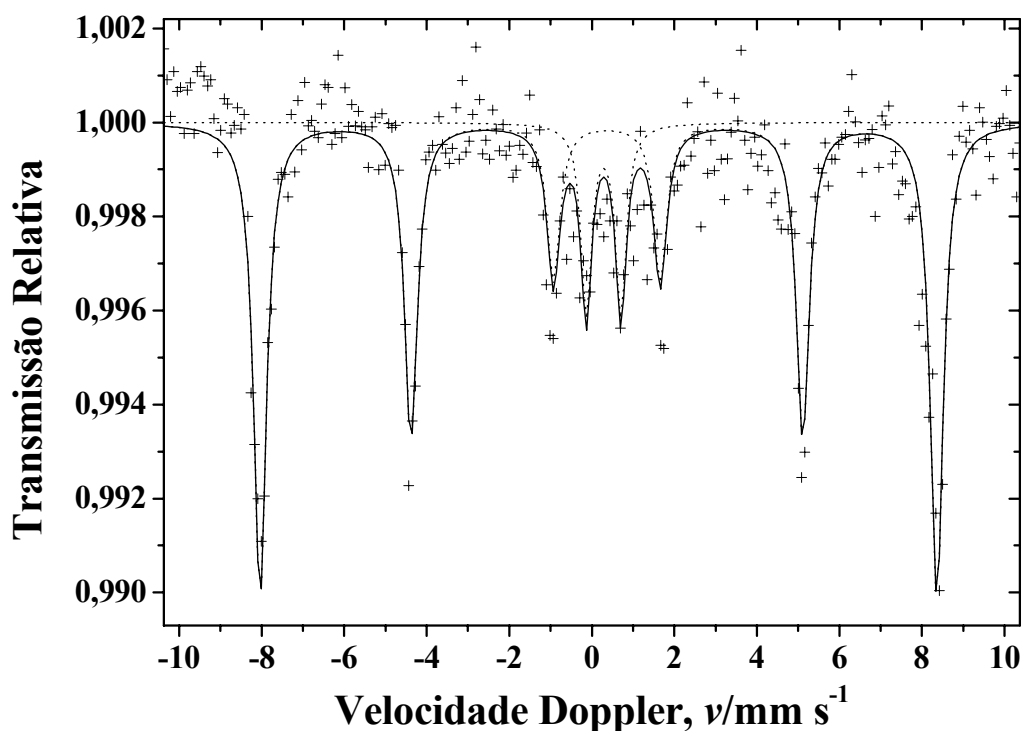


Figura 100 – Espectro Mössbauer da amostra PG-5, à temperatura ambiente, em geometria de transmissão. Pedra da Gameleira, Castelo do Piauí.

Tabela 10 – Parâmetros Mössbauer a 298 K. Amostra PG-5, Pedra da Gameleira, Castelo do Piauí.

Sítio do Fe	$\delta/\text{mm s}^{-1}$	$\varepsilon, \Delta/\text{mm s}^{-1}$	$\Gamma/\text{mm s}^{-1}$	B_{hf}/T	$AR/\%$
Hematita	0,372(6)	-0,20(1)	0,38(2)	50,85(4)	86(3)
Fe^{3+}	0,395(4)	0,84(3)	0,31 ^(*)		14(1)

δ = deslocamento isomérico relativo ao αFe ; ε = deslocamento quadrupolar; Δ = desdobramento quadrupolar; Γ = largura de linha a meia altura; B_{hf} = campo magnético hiperfino; AR = área subspectral relativa. ^(*) parâmetro fixado durante o ajuste não-linear pelo método dos mínimos quadrados.

5.5.5 PG-6 (Vestígio de pintura vermelho-clara sobre eflorescência salina)

O aspecto morfológico da eflorescência salina em separado, observado por MEV, mostrou-se repleto de poros de diferentes formatos e tamanhos (Figura 101).

A investigação das espécies cristalinas por difração de raios X do pó da amostra PG-6 apontou reflexos cristalográficos do sal $\text{KAl}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ (JCPDS # 47-1884) e do quartzo, SiO_2 (JCPDS # 46-1045), pertencente ao substrato rochoso (Figura 102).

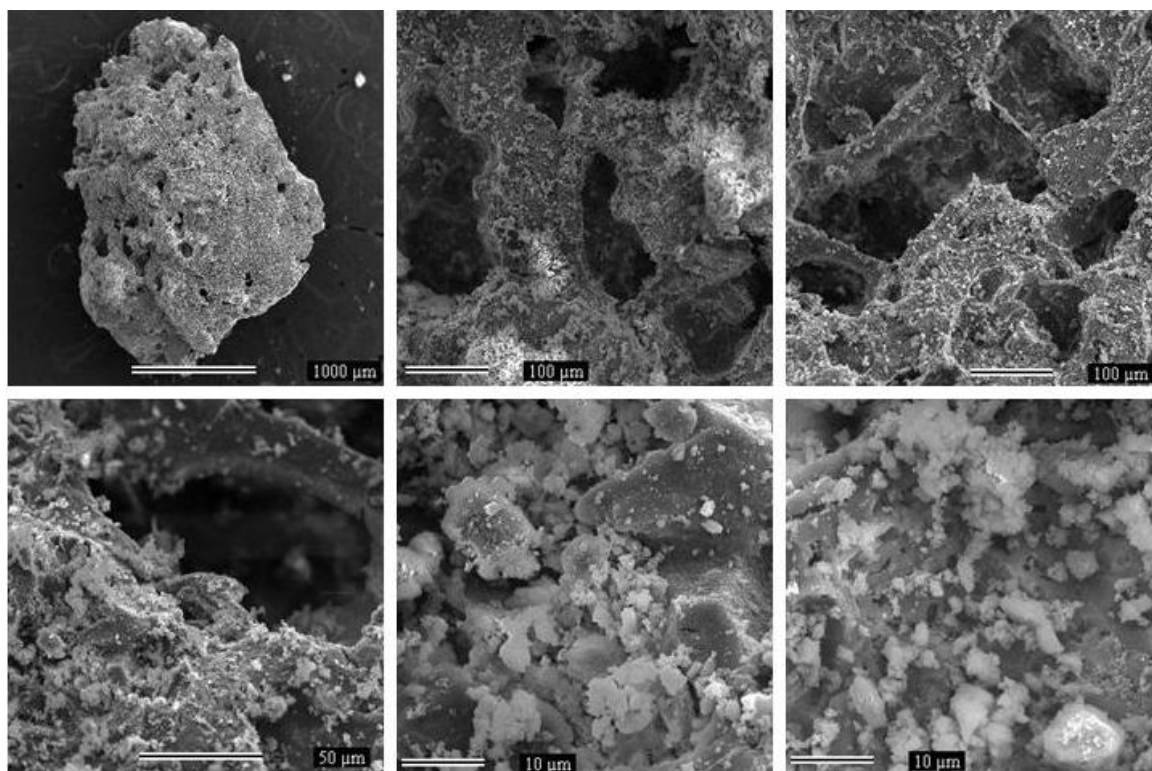


Figura 101 – Micrografias de MEV da eflorescência salina da amostra PG-6, Pedra da Gameleira, Castelo do Piauí.

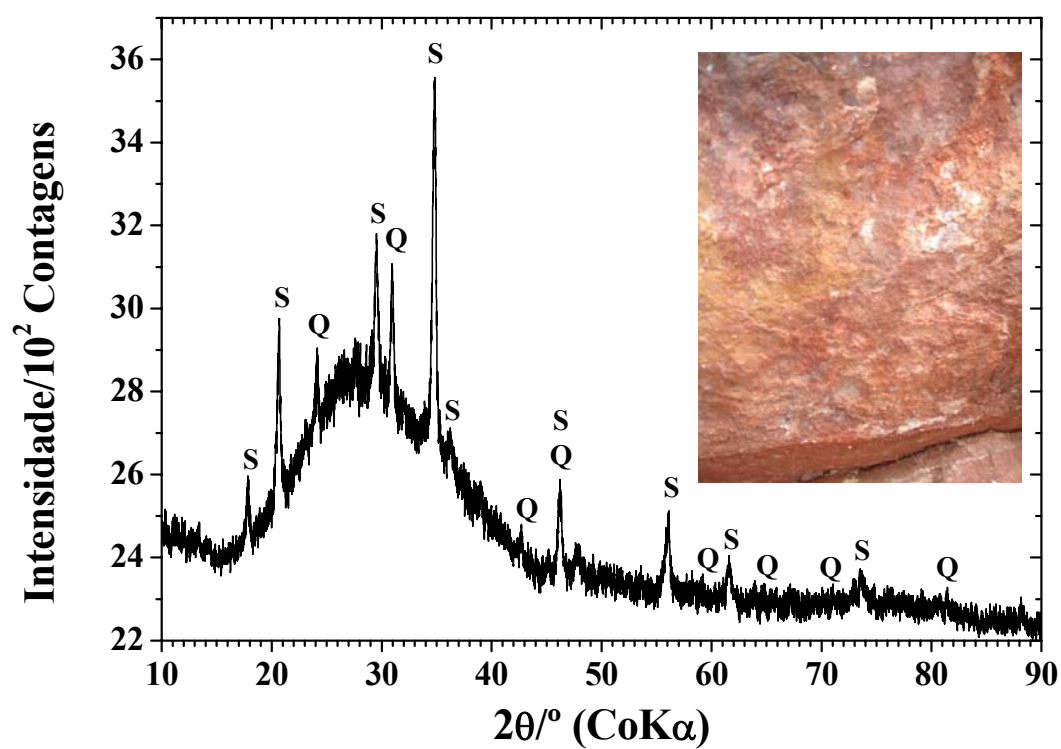


Figura 102 – Difratoograma de raios X do pó da amostra PG-6 (Munsell 5YR 6/6) e detalhe do ponto de coleta. S = $\text{KAl}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$; Q = quartzo. Pedra da Gameleira, Castelo do Piauí.

5.6 Letreiro da Estrada dos Picos II

A composição química elementar de três amostras, obtida por fluorescência de raios X, está apresentada na Tabela 11, do que se pode inferir a ocorrência majoritária de minerais silicatados ricos em alumínio, fósforo, enxofre, cálcio e potássio.

O ferro, com composição nas amostras, aqui, expressa como Fe_2O_3 , contribui numa faixa de 2 a 5 massa%, mas é preciso considerar o fator de diluição por silicatos, da própria matriz rochosa.

Tabela 11 – Composição química elementar*, determinada por EDXRF, expressa em proporção em massa, na forma do óxido do elemento correspondente. Letreiro da Estrada dos Picos II, Castelo do Piauí.

	Teor de óxidos/massa%		
	LEP2-1	LEP2-2	LEP2-3
SiO_2	65,54(9)	66,1(3)	33,28(9)
Al_2O_3	13,88(8)	20,8(4)	25,2(1)
P_2O_5	2,36(2)	3,61(9)	14,87(5)
Fe_2O_3	1,980(7)	2,190(6)	5,02(1)
SO_3	11,13(3)	5,24(5)	11,02(3)
K_2O	0,882(7)	1,00(2)	4,72(2)
TiO_2	0,86(1)	0,570(7)	2,36(2)
CaO	3,26(1)	0,271(8)	3,16(1)
ZrO_2	0,052(1)	0,049(1)	
MnO			0,275(6)
ZnO	0,015(1)	0,007(1)	0,055(2)
SrO	0,009(1)	0,006(1)	0,027(1)
GeO_2	0,013(1)		
Cs_2O		0,103(4)	
CuO	0,016(1)		0,043(2)

* Incertezas fornecidas pelo equipamento, de uma única sondagem analítica de cada amostra.

5.6.1 LEP2-1 (Pintura amarela)

O espectro Mössbauer da amostra LEP2-1 a 21 K (Figura 103; parâmetros hiperfinos respectivos na Tabela 12) exibiu dois sextetos: um possui $B_{hf} = 53,2(5)$ tesla e $\varepsilon = -0,18(5)$ mm s^{-1} , é típico de hematita e corresponde a 74(1)% da área subspectral relativa, ao passo que o outro, com $B_{hf} = 49,5(5)$ tesla e $\varepsilon = -0,25(5)$ mm s^{-1} , foi atribuído a goethita e

corresponde a 21(1)% da área subspectral relativa. O duplete central, responsável por 5(1)% da área subspectral relativa, com $\delta = 0,44(5) \text{ mm s}^{-1}$, é característico de Fe^{3+} .

A interpretação que emerge dos dados é que a hematita faz parte do próprio substrato rochoso, uma vez que a pintura rupestre é amarela e o poder pigmentante da hematita é reconhecidamente substancial. Portanto, caso a hematita fosse constituinte da tinta pré-história, em teor dessa magnitude, a cor vermelha seria a dominante e não a amarela, como de fato ocorre.

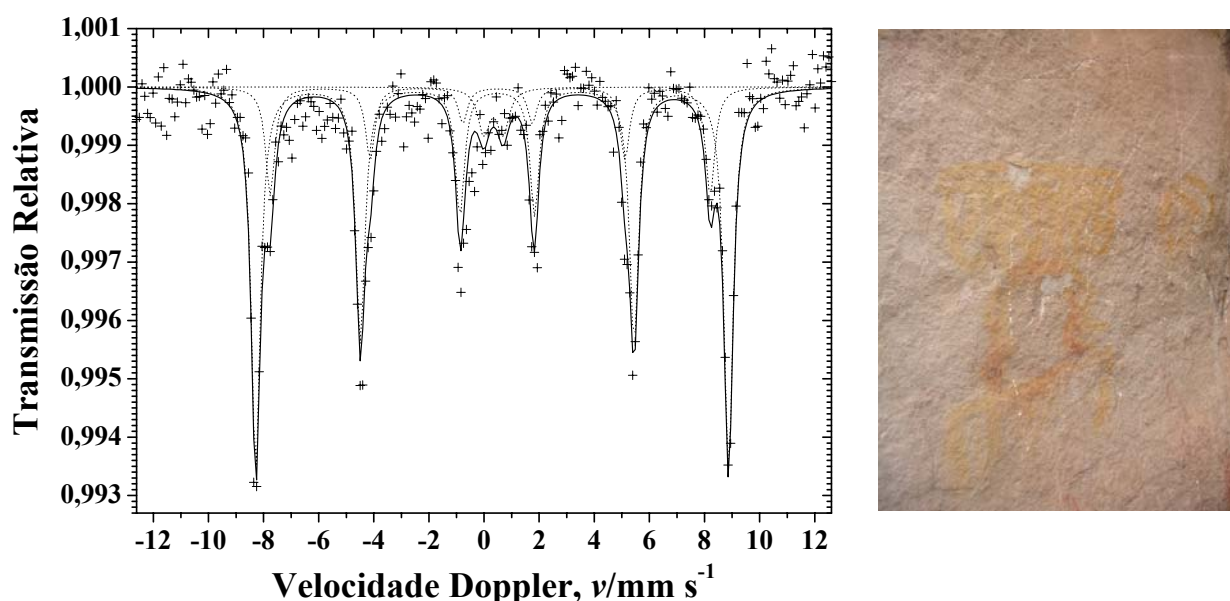


Figura 103 – Espectro Mössbauer da amostra LEP2-1 (Munsell 10YR 4/4), obtido na temperatura de 21 K, em geometria de transmissão. Detalhe do ponto de coleta. Letreiro da Estrada dos Picos II, Castelo do Piauí.

Tabela 12 – Parâmetros Mössbauer a 21 K. Amostra LEP2-1, Letreiro da Estrada dos Picos II, Castelo do Piauí.

Sítio do Fe	$\delta/\text{mm s}^{-1}$	$\varepsilon, \Delta/\text{mm s}^{-1}$	B_{hf}/T	$AR/\%$
Hematita	0,48(5)	-0,18(5)	53,2(5)	74(1)
Goethita	0,47(5)	-0,25(5)	49,5(5)	21(1)
Fe^{3+}	0,44(5)	0,61(5)		5(1)

δ = deslocamento isomérico relativo ao αFe ; ε = deslocamento quadrupolar; Δ = desdobramento quadrupolar; B_{hf} = campo magnético hiperfino; AR = área subspectral relativa.

5.6.2 LEP2-2 (Pintura vermelho-clara sobrepondo amarela)

O espectro Mössbauer da amostra LEP2-2 a 21 K (Figura 104; parâmetros hiperfinos respectivos na Tabela 13), coletado em geometria de transmissão, exibiu um sexteto típico de hematita, com campo magnético hiperfino $B_{hf} = 53,2(5) \text{ tesla}$ e $\varepsilon = -0,18(5) \text{ mm s}^{-1}$,

correspondente a 80(1)% da área subspectral relativa, e um sexteto atribuído a goethita, com $B_{hf} = 49,6(5)$ tesla e $\varepsilon = -0,29(5)$ mm s^{-1} , que corresponde a 14(1)% da área subspectral relativa. O duplete central, que contribui com 6(1)% da área subspectral relativa, possui $\delta = 0,44(5)$ mm s^{-1} e é característico de Fe^{3+} .

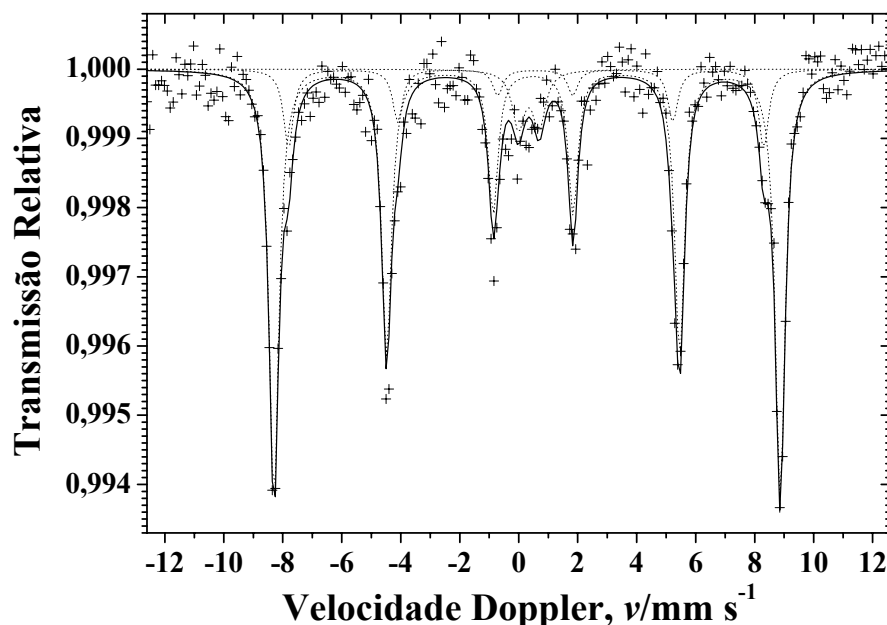


Figura 104 – Espectro Mössbauer da amostra LEP2-2, obtido na temperatura de 21 K, em geometria de transmissão. Letreiro da Estrada dos Picos II, Castelo do Piauí.

Tabela 13 – Parâmetros Mössbauer a 21 K. Amostra LEP2-2, Letreiro da Estrada dos Picos II, Castelo do Piauí.

Sítio do Fe	$\delta/\text{mm s}^{-1}$	$\varepsilon, \Delta/\text{mm s}^{-1}$	B_{hf}/T	AR/%
Hematita	0,48(5)	-0,18(5)	53,2(5)	80(1)
Goethita	0,49(5)	-0,29(5)	49,6(5)	14(1)
Fe^{3+}	0,44(5)	0,61(5)		6(1)

δ = deslocamento isomérico relativo ao αFe ; ε = deslocamento quadrupolar; Δ = desdobramento quadrupolar; B_{hf} = campo magnético hiperfino; AR = área subspectral relativa.

Um espectro Mössbauer a 298 K (Figura 105; parâmetros hiperfinos na Tabela 14), coletado em geometria de retroespalhamento (CEMS), exibiu apenas um sexteto típico de hematita, com $B_{hf} = 51,5(5)$ tesla e $\varepsilon = -0,18(5)$ mm s^{-1} , que corresponde a 79(1)% da área subspectral relativa, além de um duplete de Fe^{3+} , que possui $\delta = 0,36(5)$ mm s^{-1} e contribui com 21(1)% da área subspectral relativa. Portanto, a medida com CEMS permitiu ter-se acesso somente ao pigmento vermelho da camada mais externa, ao passo que o espectro obtido em geometria de transmissão evidenciou adicionalmente a goethita, da pintura amarela, situada em maior profundidade superficial.

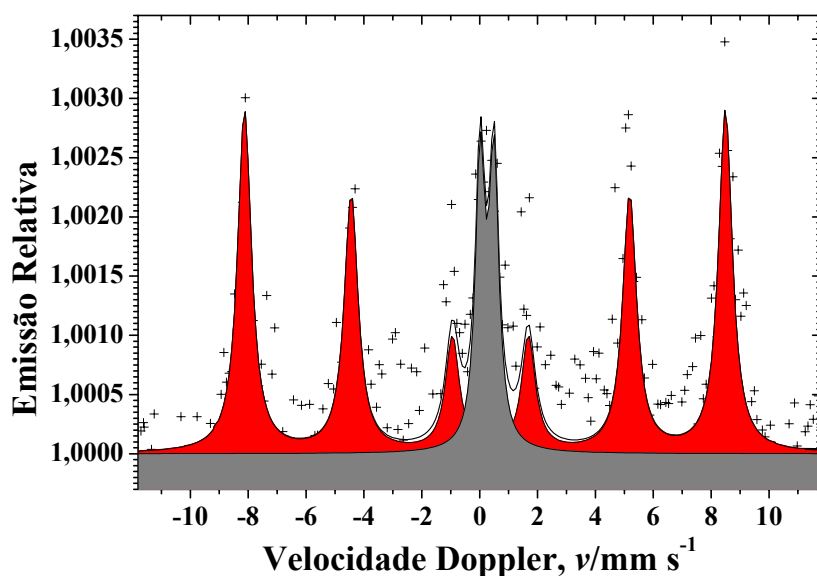


Figura 105 – Espectro Mössbauer da amostra LEP2-2 (Munsell 2.5YR 2.5/4), obtido na temperatura de 298 K, em geometria de retroespalhamento (CEMS). Detalhe do ponto de coleta. Letreiro da Estrada dos Picos II, Castelo do Piauí.

Tabela 14 – Parâmetros Mössbauer a 298 K. Amostra LEP2-2, Letreiro da Estrada dos Picos II, Castelo do Piauí.

Sítio do Fe	$\delta/\text{mm s}^{-1}$	$\varepsilon, \Delta/\text{mm s}^{-1}$	B_{hf}/T	$AR/\%$
Hematita	0,36(5)	-0,18(5)	51,5(5)	79(1)
Fe ³⁺	0,36(5)	0,47(5)		21(1)

δ = deslocamento isomérico relativo ao αFe ; ε = deslocamento quadrupolar; Δ = desdobramento quadrupolar; B_{hf} = campo magnético hiperfino; AR = área subspectral relativa.

5.6.3 LEP2-3 (Pintura vermelho-escura)

O espectro Mössbauer da amostra LEP2-3, à temperatura ambiente (Figura 106; parâmetros hiperfinos na Tabela 15), evidenciou a hematita, com $B_{hf} = 51,08(5)$ tesla e $\varepsilon = -0,20(1) \text{ mm s}^{-1}$, contribuindo com 90(4)% da área subspectral relativa, e um duplete central, com $\delta = 0,409(4) \text{ mm s}^{-1}$, correspondente a 10(1)% da área subspectral relativa.

Tabela 15 – Parâmetros Mössbauer a 298 K. Amostra LEP2-3, Letreiro da Estrada dos Picos II, Castelo do Piauí.

Sítio do Fe	$\delta/\text{mm s}^{-1}$	$\varepsilon, \Delta/\text{mm s}^{-1}$	$\Gamma/\text{mm s}^{-1}$	B_{hf}/T	$AR/\%$
Hematita	0,375(7)	-0,20(1)	0,42(2)	51,08(5)	90(4)
Fe ³⁺	0,409(4)	0,52(5)	0,31 ^(*)		10(1)

δ = deslocamento isomérico relativo ao αFe ; ε = deslocamento quadrupolar; Δ = desdobramento quadrupolar; Γ = largura de linha a meia altura; B_{hf} = campo magnético hiperfino; AR = área subspectral relativa. ^(*) parâmetro fixado durante o ajuste não-linear pelo método dos mínimos quadrados.

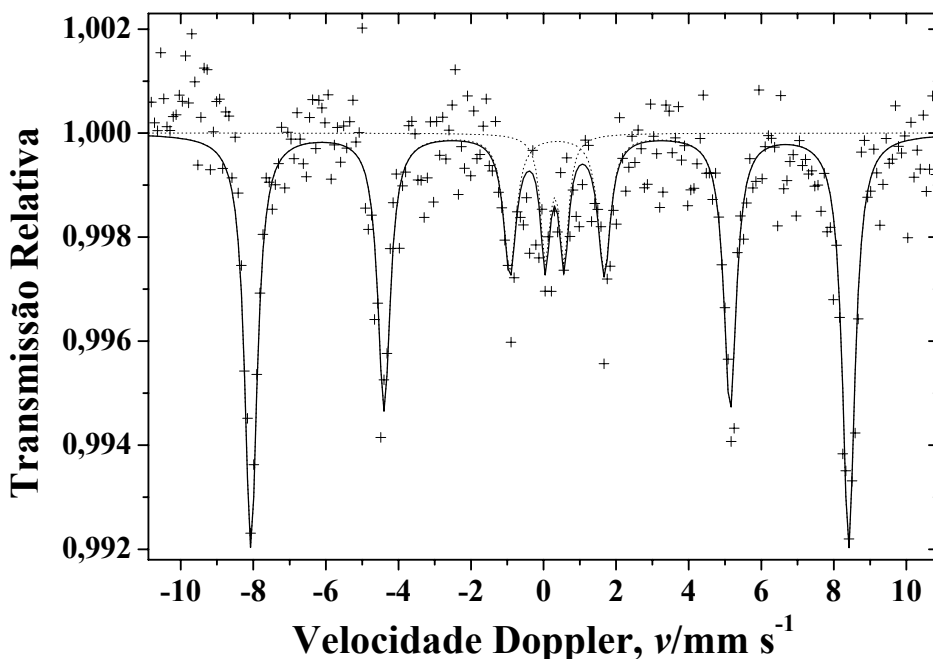


Figura 106 – Espectro Mössbauer da amostra LEP2-3 (Munsell 2.5YR 3/4), obtido na temperatura de 298 K, em geometria de transmissão. Letreiro da Estrada dos Picos II, Castelo do Piauí.

5.6.4 LEP2-4 (Eflorescência salina branca)

A composição química elementar da amostra LEP2-4 (Figura 107), determinada na microanálise por EDS, indica que a eflorescência salina é predominantemente constituída por alumínio e oxigênio, além de cloro, enxofre, fósforo, potássio e magnésio, em menor teor. O silício provavelmente é de resquício do substrato rochoso.

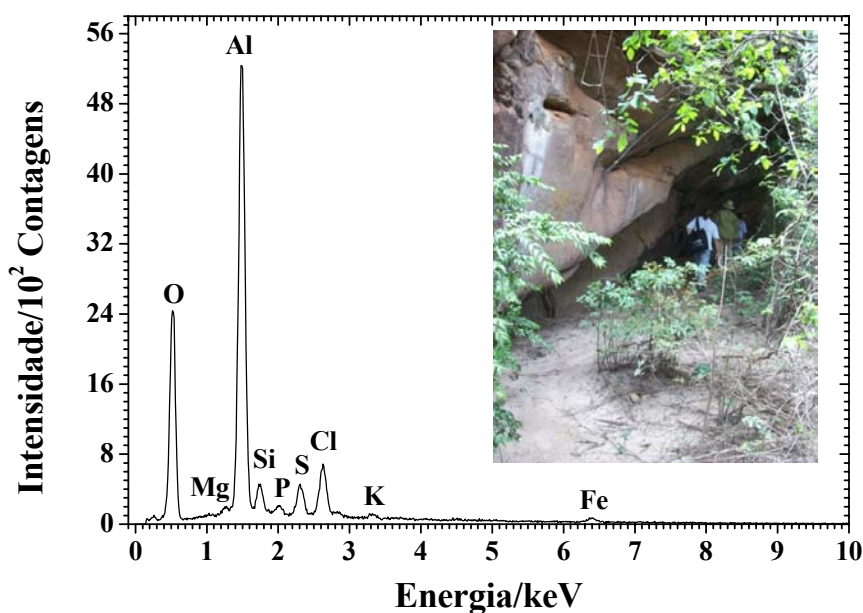


Figura 107 – Espectro EDS da amostra LEP2-4 e detalhe do ponto de coleta. Letreiro da Estrada dos Picos II, Castelo do Piauí.

5.7 Letreiro da Estrada dos Picos I

A composição química elementar das amostras LEP1-1 e LEP1-2, obtida por fluorescência de raios X, está apresentada na Tabela 16, do que se pode prever a ocorrência predominante de minerais silicatados ricos em alumínio, fósforo, enxofre, potássio e titânio.

O ferro, com composição nas amostras, aqui, expressa como Fe_2O_3 , contribui com pouco mais de 6 massa%, mas é preciso considerar o fator de diluição por silicatos, da própria matriz rochosa.

Tabela 16 – Composição química elementar*, determinada por EDXRF, expressa em proporção em massa, na forma do óxido do elemento correspondente. Letreiro da Estrada dos Picos I, Castelo do Piauí.

	Teor de óxidos/massa%	
	LEP1-1	LEP1-2
SiO_2	45,5(1)	24,8(3)
Al_2O_3	21,9(2)	26,5(6)
P_2O_5	10,97(5)	29,8(3)
Fe_2O_3	6,36(1)	6,62(4)
SO_3	8,45(3)	4,74(9)
K_2O	3,10(1)	2,69(4)
TiO_2	2,65(1)	3,63(4)
CaO	0,871(7)	0,62(2)
Sm_2O_3		0,40(2)
ZrO_2	0,073(1)	
MnO	0,070(2)	0,060(2)
ZnO	0,035(1)	0,021(1)
CuO		0,013(1)
SrO		0,014(1)
SeO_2		0,013(1)
Bi_2O_3	0,021(1)	

* Incertezas fornecidas pelo equipamento, de uma única sondagem analítica de cada amostra.

O espectro Mössbauer da amostra LEP1-1 a 298 K (Figura 108), obtido em geometria de transmissão, apresentou considerável dispersão dos dados experimentais e não esboçou nenhum indício da presença de goethita. O sexteto que se delineou é típico de hematita, com $B_{hf} \sim 51,4$ tesla e $\varepsilon \sim -0,22$ mm s^{-1} , contribuindo com cerca de 70% da área subspectral relativa. O duplete central possui um $\delta \sim 0,38$ mm s^{-1} e é característico de Fe^{3+} , correspondendo a aproximadamente 30% da área subspectral relativa.

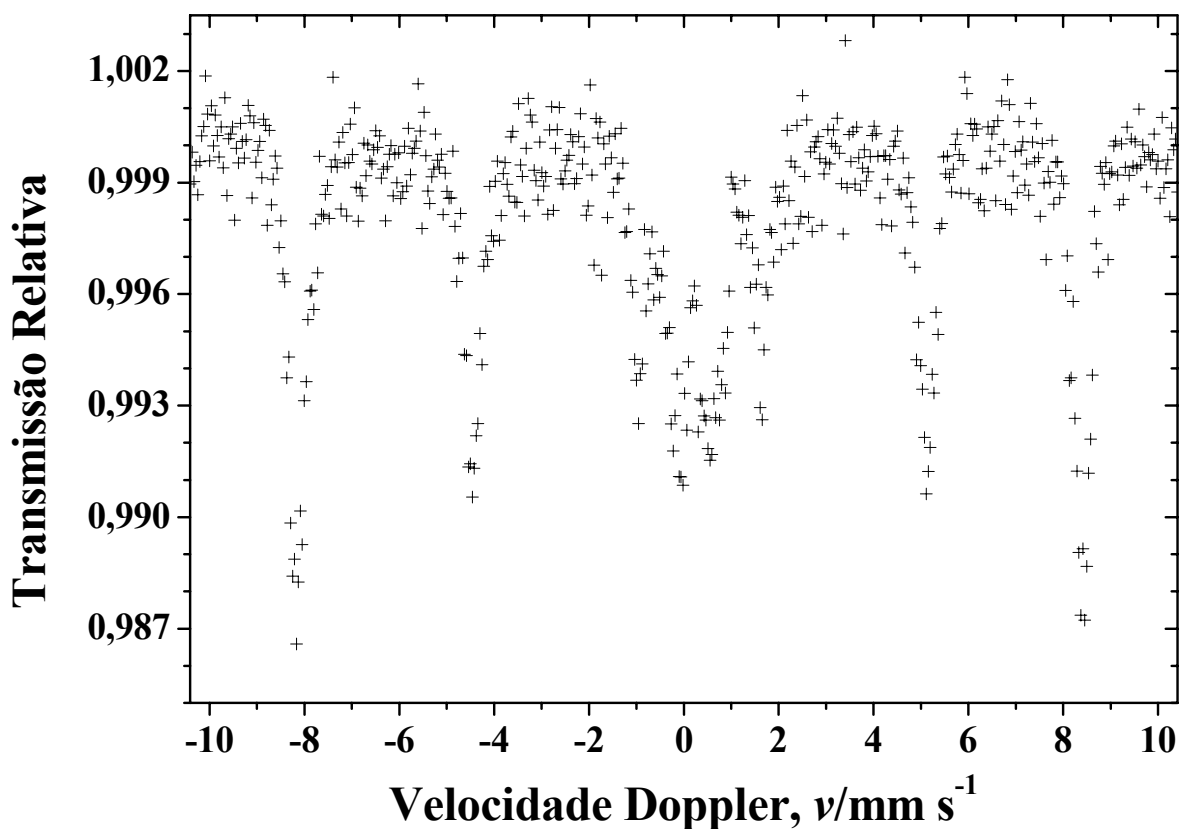


Figura 108 – Espectro Mössbauer da amostra LEP1-1 (Munsell 10YR 5/6), obtido na temperatura de 298 K, em geometria de transmissão. Letreiro da Estrada dos Picos I, Castelo do Piauí.

5.8 Pedra do Dinheiro

A composição química elementar das três amostras da Pedra do Dinheiro, obtida por fluorescência de raios X, está apresentada na Tabela 17, do que se pode inferir a ocorrência majoritária de minerais silicatados ricos em alumínio, fósforo, enxofre, potássio e titânio. Menção especial deve ser dada ao elevado teor de bário na amostra PD-3 (proporção expressa na forma de BaO).

O ferro, com composição nas amostras expressa como Fe_2O_3 , contribui numa faixa de 4,2 a pouco mais de 9 massa%, sendo preciso considerar o fator de diluição por silicatos, da própria matriz rochosa.

O teor, comparativamente muito discrepante, de determinados elementos, entre as amostras, é indicativo da presença de eflorescências salinas. É o caso, por exemplo, do fósforo e do cálcio na amostra PD-3.

Tabela 17 – Composição química elementar*, determinada por EDXRF, expressa em proporção em massa, na forma do óxido do elemento correspondente. Pedra do Dinheiro, Castelo do Piauí.

	Teor de óxidos/massa%		
	PD-1	PD-2	PD-3
SiO ₂	53,8(4)	51,0(4)	36,0(1)
Al ₂ O ₃	25,9(6)	26,2(6)	23,0(1)
P ₂ O ₅	7,0(1)	8,0(2)	14,46(6)
Fe ₂ O ₃	4,23(3)	5,88(3)	9,44(2)
SO ₃	3,18(8)	2,99(8)	4,14(3)
K ₂ O	2,30(4)	1,47(3)	1,75(1)
TiO ₂	2,38(3)	2,25(3)	2,18(2)
CaO	1,17(3)	1,57(3)	6,39(2)
ZrO ₂		0,116(1)	0,134(1)
MnO	0,033(2)		
ZnO		0,083(5)	0,268(3)
SrO			0,061(1)
Br		0,007(1)	
BaO		0,47(3)	2,01(5)
Er ₂ O ₃			0,19(1)

* Incertezas fornecidas pelo equipamento, de uma única sondagem analítica de cada amostra.

5.9 Letreiro do Ninho do Urubu

A Tabela 18 apresenta a composição química elementar, obtida por fluorescência de raios X, da amostra LNU-06, da qual se pode prever a ocorrência majoritária de minerais silicatados. O ferro, com composição expressa como Fe₂O₃, contribui com ~6 massa%, sendo preciso considerar o fator de diluição pelos silicatos, da própria matriz rochosa.

Os teores elevados de alumínio, fósforo, enxofre e potássio sugerem a presença de efluorescências salinas.

O exame em lupa triocular (Figura 109) permitiu observar, com relativa profundidade e resolução, a distribuição dos concentrados de pigmento vermelho, bem como a presença de depósitos salinos, ao longo da superfície do arenito suporte.

O aspecto morfológico do filme pictórico, observado por MEV, permitiu acesso a detalhes em maiores níveis de profundidade, conforme ilustrado nas micrografias da Figura 110.

A microanálise por EDS revelou que os concentrados de pigmento vermelho são ricos em ferro (Figura 111A) e apontou sinais de alumínio, fósforo, enxofre e potássio que foram atribuídos aos depósitos salinos (Figura 111B).

Tabela 18 – Composição química elementar* da amostra LNU-06, determinada por EDXRF, expressa em proporção em massa, na forma do óxido do elemento correspondente. Letreiro do Ninho do Urubu, Castelo do Piauí.

	Teor de óxidos/massa%		Teor de óxidos/massa%
SiO ₂	26,1(1)	CaO	1,161(8)
Al ₂ O ₃	36,5(2)	Er ₂ O ₃	0,144(9)
P ₂ O ₅	14,25(6)	ZrO ₂	0,109(1)
Fe ₂ O ₃	5,83(1)	Cr ₂ O ₃	0,027(2)
SO ₃	10,21(3)	MnO	0,011(1)
K ₂ O	1,93(1)	SrO	0,009(1)
TiO ₂	3,72(1)	SeO ₂	0,006(1)

* Incertezas fornecidas pelo equipamento, de uma única sondagem analítica da amostra.

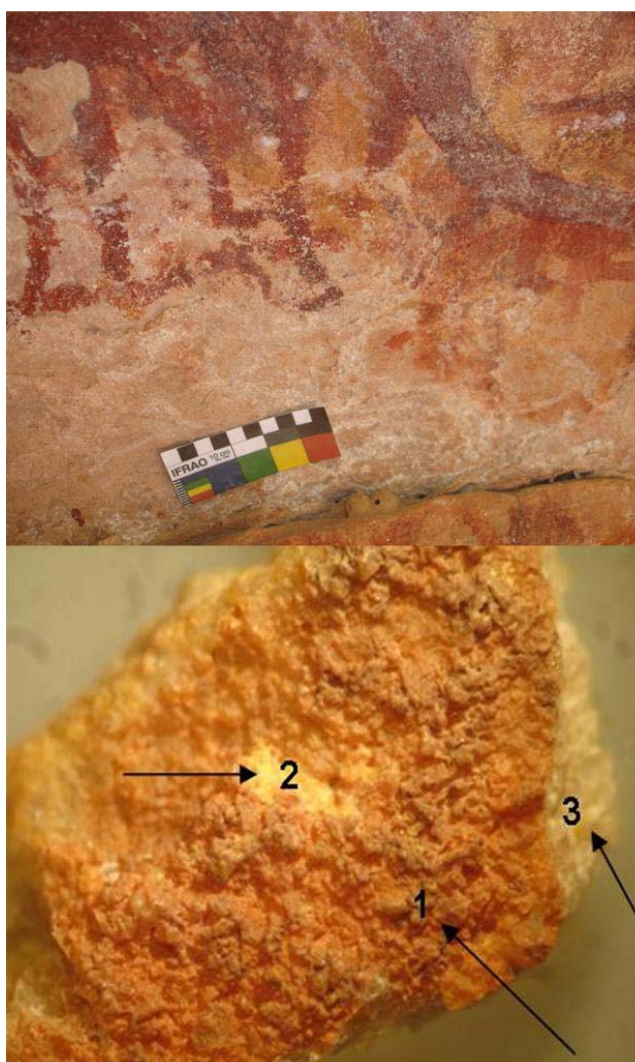


Figura 109 – Ponto de coleta da amostra LNU-06 (Munsell 2.5YR 4/6) e respectiva imagem de aumento (50X) na lupa triocular. 1: tinta vermelho-escuro; 2: eflorescência salina; 3: substrato rochoso. Letreiro do Ninho do Urubu, Castelo do Piauí.

FONTE: Cortesia de Maria Cleidiane P. de Souza

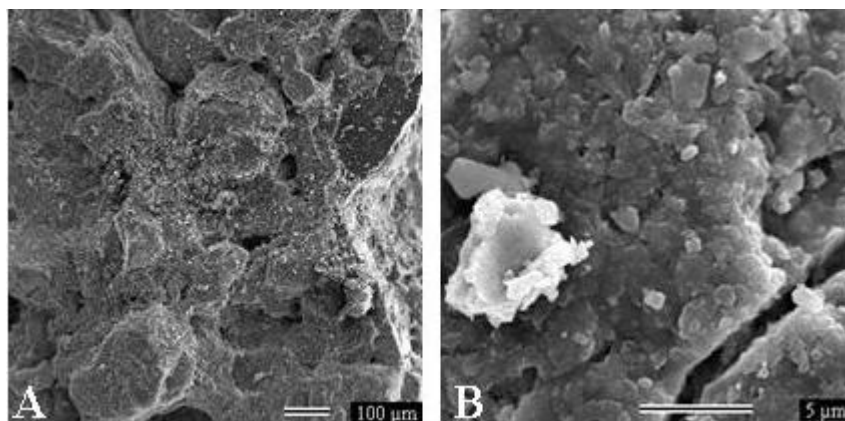


Figura 110 – Micrografias de MEV da amostra LNU-06, Letreiro do Ninho do Urubu, Castelo do Piauí.

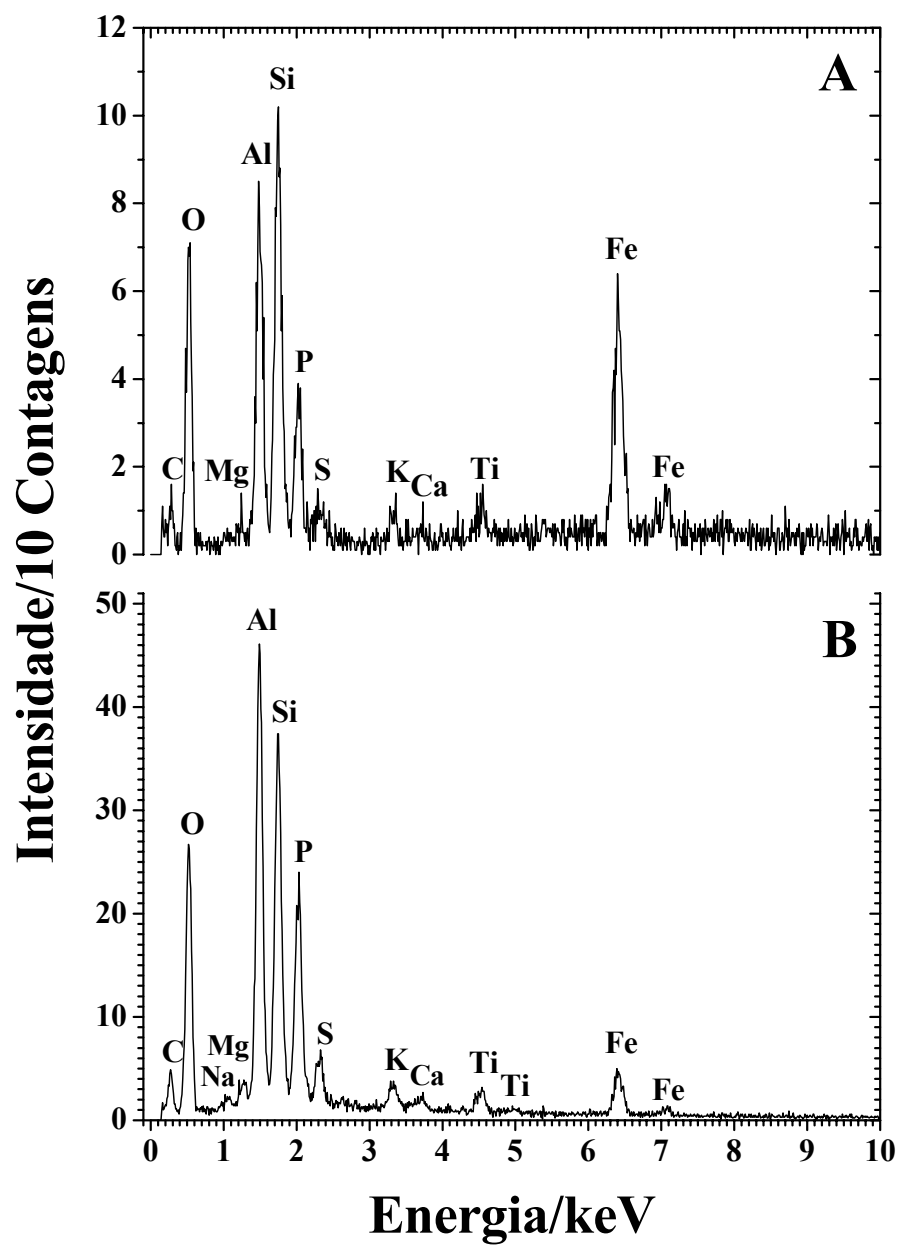


Figura 111 – Espectros EDS da amostra LNU-06, Letreiro do Ninho do Urubu, Castelo do Piauí.

Espectros Mössbauer em geometria de transmissão foram obtidos nas temperaturas de 298 e 110 K (Figura 112; parâmetros hiperfinos correspondentes na Tabela 19). Apesar da elevada dispersão dos pontos experimentais, um ajuste numérico dos dados foi proposto, em ambas as temperaturas, contendo um sexteto e um duplete. O sexteto apresenta campo magnético hiperfino ($B_{hf}=50,82(8)$ tesla, a 298 K, e $B_{hf}=53,11(9)$ tesla, a 110 K) e deslocamento dradropolar ($\varepsilon = -0,23(2)$ mm s⁻¹, a 298 K, e $\varepsilon = -0,18(3)$ mm s⁻¹, a 110 K) típicos de hematita, a qual contribui com 70(6) e 79(7)% da área subspectral relativa, respectivamente, fato que é indicativo de pequeno tamanho média de partículas e/ou substituição isomórfica. O duplete central, que aparece nos dois espectros, é característico de Fe³⁺.

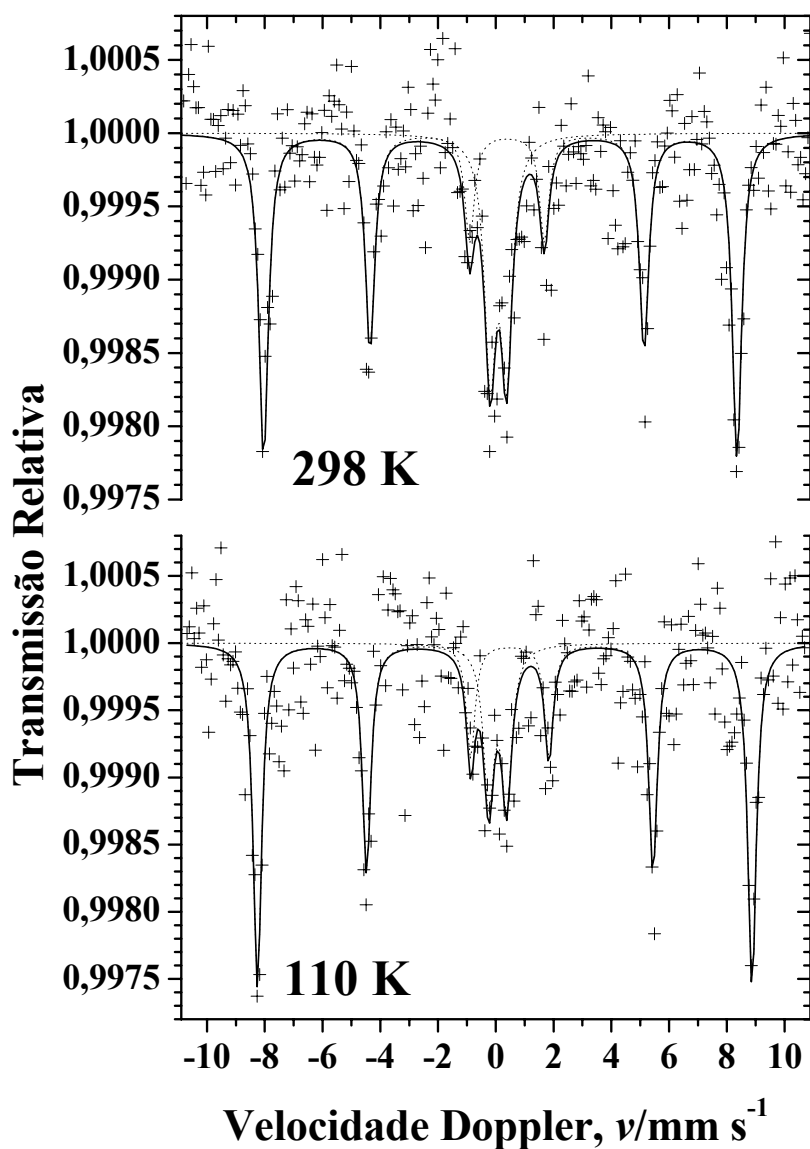


Figura 112 – Espectros Mössbauer da amostra LNU-06, obtidos nas temperaturas de 298 K e 110 K, em geometria de transmissão. Letreiro do Ninho do Urubu, Castelo do Piauí.

Tabela 19 – Parâmetros Mössbauer da amostra LNU-06, Letreiro do Ninho do Urubu, Castelo do Piauí.

Temperatura/K	Sítio do Fe	$\delta/\text{mm s}^{-1}$	$\varepsilon, \Delta/\text{mm s}^{-1}$	$\Gamma/\text{mm s}^{-1}$	B_{hf}/T	AR/%
298	Hematita	0,38(1)	-0,23(2)	0,40(4)	50,82(8)	70(6)
	Fe ³⁺	0,19(2)	0,57(5)	0,47(7)		30(2)
110	Hematita	0,47(1)	-0,18(3)	0,36(4)	53,11(9)	79(7)
	Fe ³⁺	0,14(4)	0,62(6)	0,4(1)		21(3)

δ = deslocamento isomérico relativo ao αFe ; ε = deslocamento quadrupolar; Δ = desdobramento quadrupolar; Γ = largura de linha a meia altura; B_{hf} = campo magnético hiperfino; AR = área subspectral relativa.

5.10 Salão dos Índios

A microanálise, por EDS, da amostra SI-04 revelou que os concentrados de pigmento vermelho são predominantemente constituídos por minerais ricos em ferro (Figura 113A) e o teor elevado de alumínio e de fósforo, além dos sinais de enxofre, potássio e magnésio, são indicativos da presença de eflorações salinas (Figura 113B).

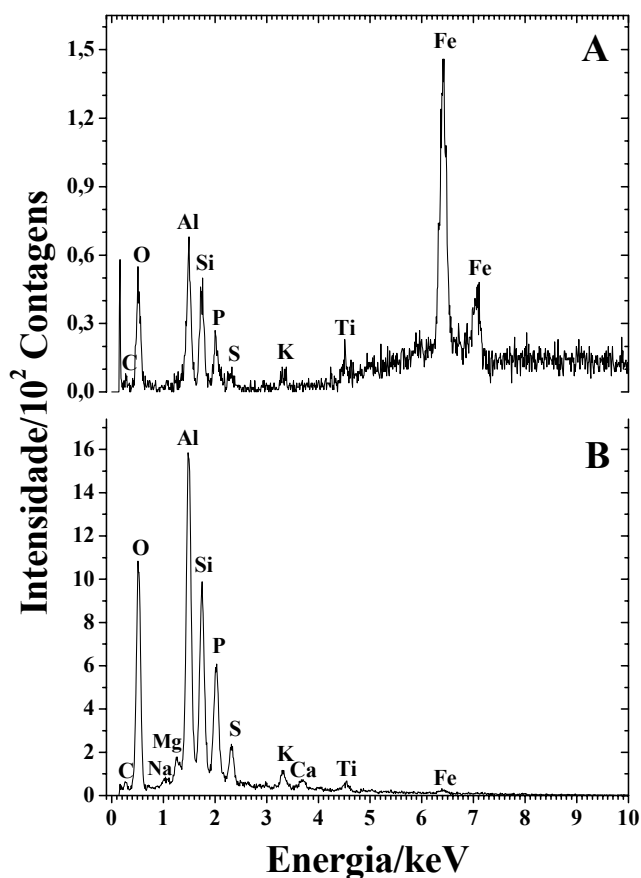


Figura 113 – Espectros EDS da amostra SI-04 (Munsell 2.5YR 4/4), Salão dos Índios, Castelo do Piauí.

O espectro Mössbauer a 298 K (Figura 114; parâmetros hiperfinos correspondentes na Tabela 20), coletado em geometria de transmissão, exibiu um sexteto, com $B_{hf} = 51,11(3)$ tesla e $\varepsilon = -0,202(9)$ mm s^{-1} , característico de hematita, que corresponde a 84(2)% da área subspectral relativa, além de um duplete atribuído a Fe^{3+} , com $\delta = 0,29(2)$ mm s^{-1} , que contribui com 16(1)% da área subspectral relativa.

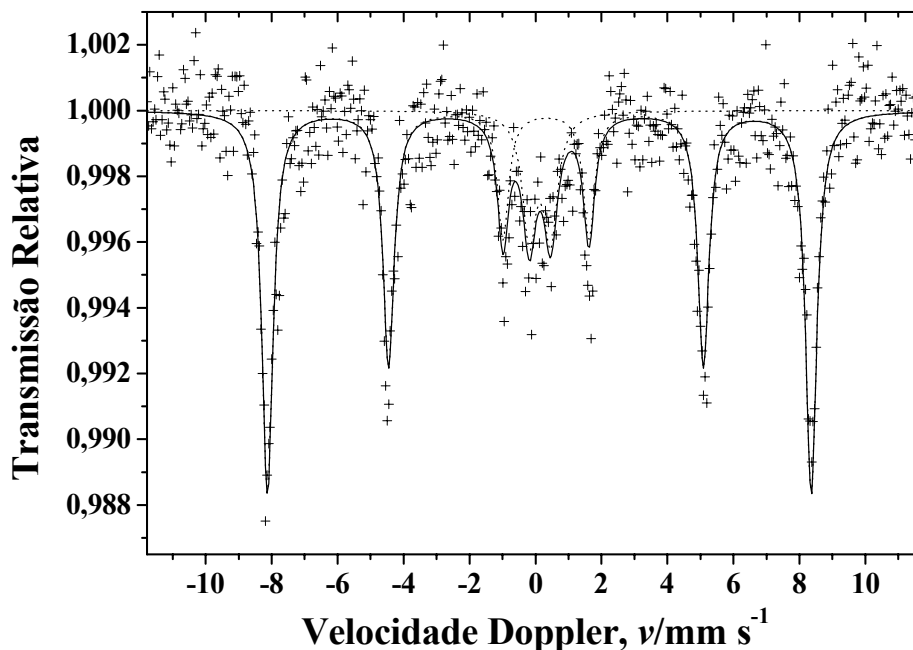


Figura 114 – Espectro Mössbauer da amostra SI-04, obtido na temperatura de 298 K, em geometria de transmissão. Salão dos Índios, Castelo do Piauí.

Tabela 20 – Parâmetros Mössbauer a 298 K. Amostra SI-04, Salão dos Índios, Castelo do Piauí.

Sítio do Fe	$\delta/\text{mm s}^{-1}$	$\varepsilon, \Delta/\text{mm s}^{-1}$	$\Gamma/\text{mm s}^{-1}$	B_{hf}/T	$AR/\%$
Hematita	0,373(5)	-0,202(9)	0,41(1)	51,11(3)	84(2)
Fe^{3+}	0,29(2)	0,65(4)	0,50 ^(*)		16(1)

δ = deslocamento isomérico relativo ao αFe ; ε = deslocamento quadrupolar; Δ = desdobramento quadrupolar; Γ = largura de linha a meia altura; B_{hf} = campo magnético hiperfino; AR = área subspectral relativa.
^(*) parâmetro fixado durante o ajuste não-linear pelo método dos mínimos quadrados.

5.11 Toca do Estevo III ou da Onça

A composição química elementar de duas amostras de pinturas rupestres e uma de eflorescência salina, obtida por fluorescência de raios X, está apresentada na Tabela 21. O teor de ferro nas amostras de pinturas, composição expressa como Fe_2O_3 , variou numa faixa substancialmente ampla, de 3,13(1) a 31,96(4) massa%, sendo preciso ainda considerar o fator de diluição pelos silicatos, da própria matriz rochosa.

Menção especial deve ser dada ao teor de bário (proporção nas amostras, aqui, expressa na forma de BaO), muito elevado na TE3-VE, comparativamente à TE3-VM.

Tabela 21 – Composição química elementar*, determinada por EDXRF, expressa em proporção em massa, na forma do óxido do elemento correspondente. Toca do Estevo III, João Costa, Piauí.

	Teor de óxidos/massa%		
	TE3-VE	TE3-VM	TE3-17
SiO ₂	38,3(2)	52,9(2)	47,7(1)
Al ₂ O ₃	18,9(3)	16,5(3)	45,2(2)
P ₂ O ₅	2,62(8)	10,3(1)	
Fe ₂ O ₃	31,96(4)	3,13(1)	0,172(3)
SO ₃	2,12(4)	11,26(8)	3,46(2)
K ₂ O	3,55(3)	2,16(3)	1,884(9)
TiO ₂	0,29(1)	0,60(1)	0,78(1)
CaO	0,57(2)	2,69(3)	0,772(6)
BaO	1,57(3)	0,32(2)	
ZrO ₂		0,023(1)	
ZnO		0,021(1)	0,032(1)
SrO	0,103(1)	0,020(1)	

* Incertezas fornecidas pelo equipamento, de uma única sondagem analítica de cada amostra.

5.11.1 TE3-15 (Pintura vermelho-clara)

O exame na lupa triocular (Figura 115A) revelou que o pigmento vermelho-claro apresenta-se escorrido sobre nódulos de quartzo e se encontra concentrado nas depressões existentes entre eles. Verificou-se também a existência de depósitos salinos ou de um ligante branco, cimentando os grãos de quartzo que compõem a superfície da amostra TE3-15.

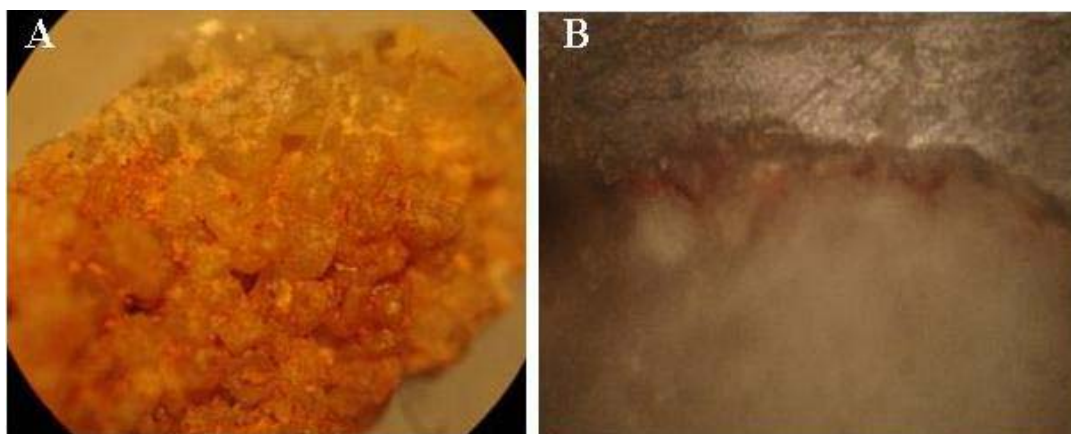


Figura 115 – Amostra TE3-15 (Munsell 5YR 6/8). A: imagem de aumento (50X) na lupa triocular; B: corte estratigráfico. Toca do Estevo III, João Costa, Piauí.

O corte estratigráfico (Figura 115B) permitiu observar que o filme pictórico apresenta uma espessura relativamente uniforme e confirmou que os concentrados de pigmento estão alojados entre os grãos de quartzo do substrato arenítico.

A penetração da tinta nas reentrâncias dos cristais de quartzo da rocha sugere que a pintura rupestre foi realizada pelos pré-históricos com o pigmento na forma líquida.

Os detalhes da morfologia da camada de tinta pré-histórica, observados por MEV, podem ser apreciados nas micrografias da Figura 116, nas quais são exibidos os concentrados de pigmentos.

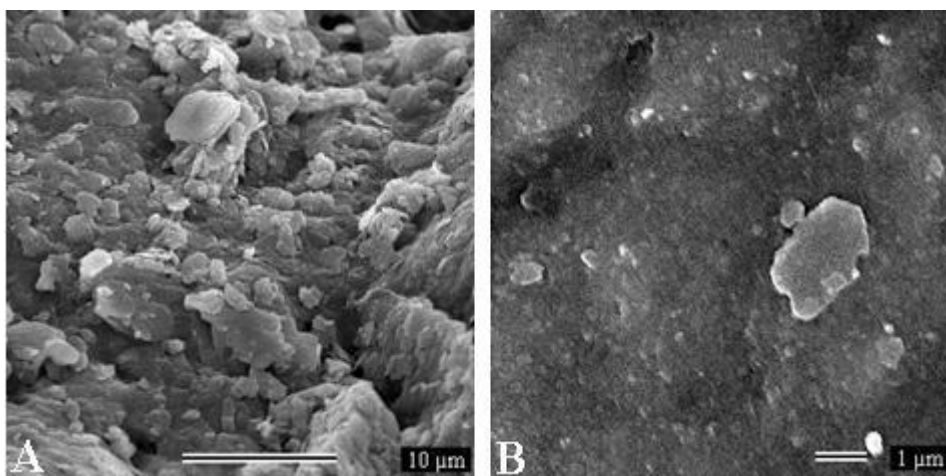


Figura 116 – Micrografias de MEV da amostra TE3-15, Toca do Estevo III, João Costa, Piauí.

As feições dos espectros Mössbauer coletados nas temperaturas de 298 K, 110 K e 21 K estão apresentadas na Figura 117. O ajuste numérico dos dados da medida a 21 K (parâmetros hiperfinos na Tabela 22) foi efetuado com dois sextetos e um duplete. O sexteto com $B_{hf} = 49,57(5)$ tesla e $\varepsilon = -0,23(1)$ mm s⁻¹, correspondente a 38(1)% da área subspectral relativa, é consistente com a goethita, ao passo que o sexteto com $B_{hf} = 53,4(1)$ tesla e $\varepsilon = -0,21(2)$ mm s⁻¹, correspondente a 15(1)% da área subspectral relativa, é característico de hematita (CORNELL; SCHWERTMANN, 2003). O duplete central, que foi atribuído a Fe³⁺, possui $\delta = 0,424(4)$ mm s⁻¹ e é responsável por 47(1)% da área subspectral relativa.

O espectro na região do infravermelho (Figura 118) mostrou bandas proeminentes em 470 e 540 cm⁻¹, que são assinaturas típicas de hematita, juntamente com sinais de goethita em 798 e 914 cm⁻¹, (CORNELL; SCHWERTMANN, 2003; MORTIMORE *et al.*, 2004; MARSHALL *et al.*, 2005).

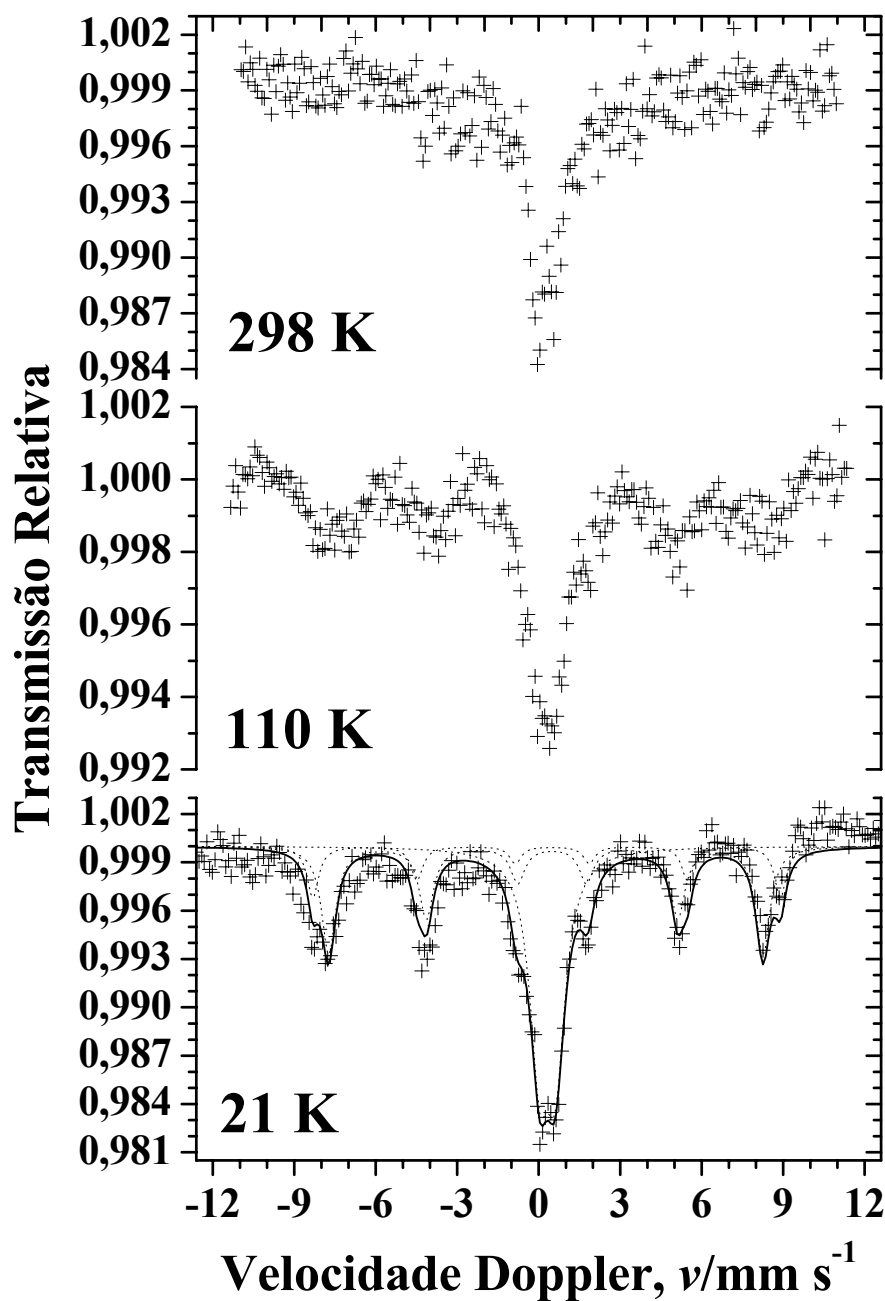


Figura 117 – Espectros Mössbauer da amostra TE3-15, obtidos nas temperaturas de 298 K, 110 K e 21 K, em geometria de transmissão. Toca do Estevo III, João Costa, Piauí.

Tabela 22 – Parâmetros Mössbauer da amostra TE3-15 a 21 K. Toca do Estevo III, João Costa, Piauí.

Sítio do Fe	$\delta/\text{mm s}^{-1}$	$\varepsilon, \Delta/\text{mm s}^{-1}$	$\Gamma/\text{mm s}^{-1}$	B_{hf}/T	$AR/\%$
Goethita	0,478(5)	-0,23(1)	0,63(2)	49,57(5)	38(1)
Hematita	0,50(1)	-0,21(2)	0,51(4)	53,4(1)	15(1)
Fe^{3+}	0,424(4)	0,593(9)	0,89(1)		47(1)

δ = deslocamento isomérico relativo ao αFe ; ε = deslocamento quadrupolar; Δ = desdobramento quadrupolar; Γ = largura de linha a meia altura; B_{hf} = campo magnético hiperfino; AR = área subspectral relativa.

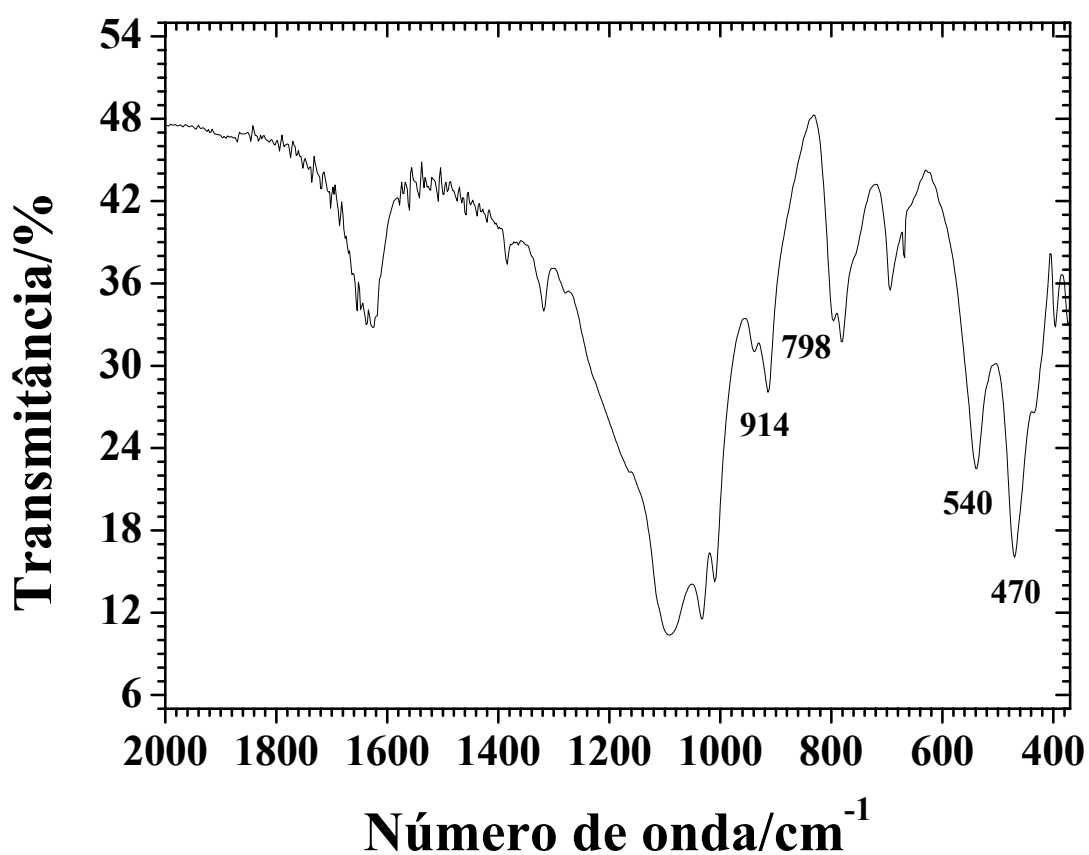


Figura 118 – Espectro na região do infravermelho da amostra TE3-15, Toca do Estevo III, João Costa, Piauí.

5.11.2 TE3-17 (Eflorescência salina branca)

A análise da amostra TE3-17, por MEV, evidenciou os detalhes da morfologia da eflorescência salina, conforme pode ser observado nas micrografias da Figura 119.

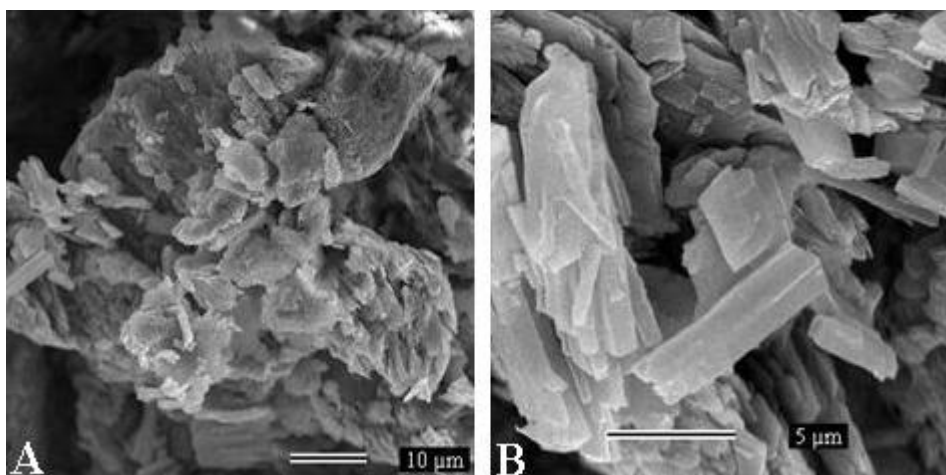


Figura 119 – Micrografias de MEV da amostra TE3-17, Toca do Estevo III, João Costa, Piauí.

que sua origem talvez possa ser atribuída a um dos constituintes de argilominerais associados à hematita (Figura 122 A e B).

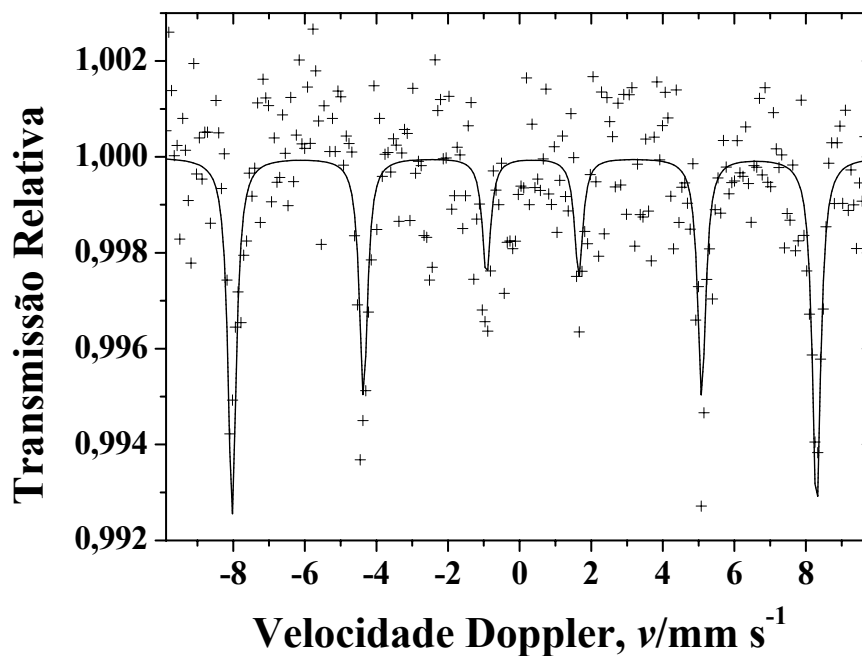


Figura 121 – Espectro Mössbauer da amostra TE3-VE a 298 K, coletado em geometria de transmissão. Toca do Estevo III, João Costa, Piauí.

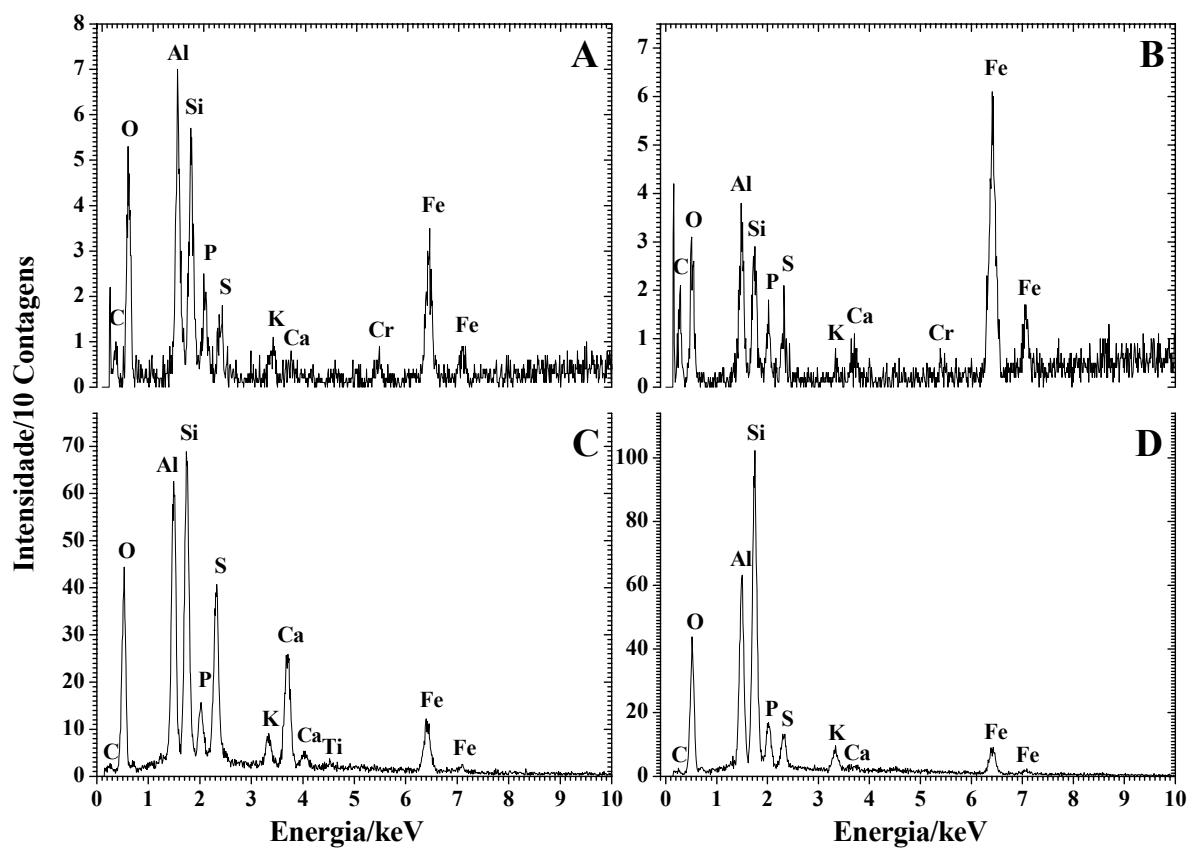


Figura 122 – Espectros EDS da amostra TE3-VM, Toca do Estevo III, João Costa, Piauí.

Os sinais do enxofre, cálcio e fósforo foram atribuídos a depósitos salinos (Figura 122 A-C) e o substrato rochoso é formado essencialmente por silicatos ricos em alumínio (Figura 122D).

5.12 Toca do Pinga da Escada

A morfologia da amostra TPE-VM, observada por MEV, revelou uma superfície bastante inhomogênea, exibindo algumas partículas bem cristalizadas e de tamanho relativamente elevado, sugerindo a existência de depósitos salinos sobre a camada de pintura avermelhada (Figura 123).

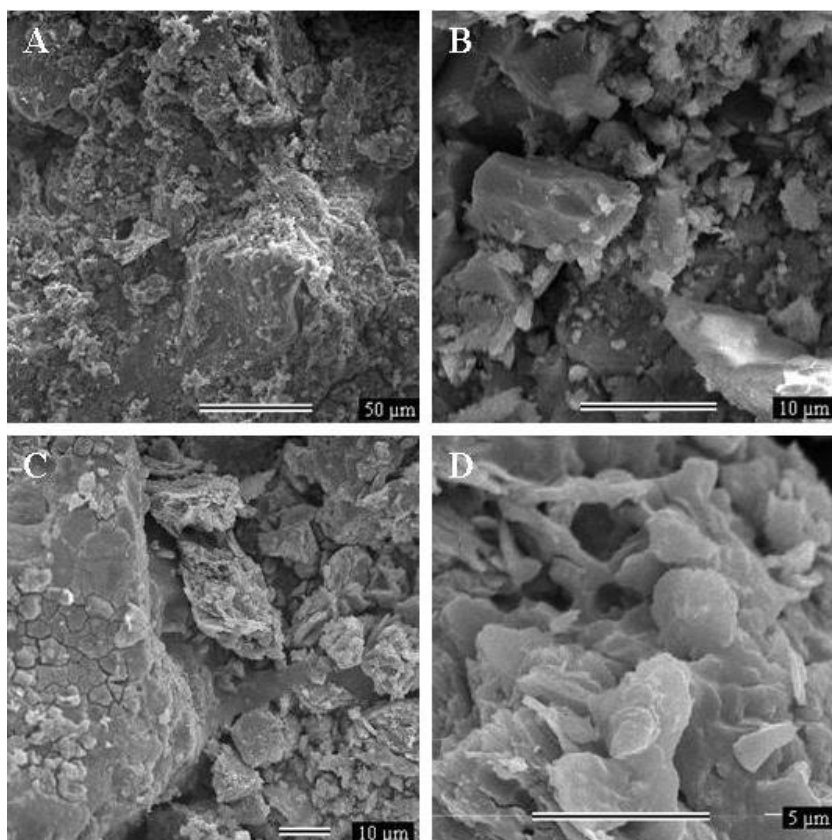


Figura 123 – Micrografias de MEV da amostra TPE-VM, Toca do Pinga da Escada, Parque Nacional Serra da Capivara, Brejo do Piauí.

A composição química elementar, avaliada por EDS (Figura 124), indica a presença dominante de sais ricos em alumínio, cloro, potássio e fósforo, os quais estão recobrendo o filme pictórico. O pico do carbono é resíduo do processo de metalização e o de silício foi atribuído aos silicatos do substrato rochoso.

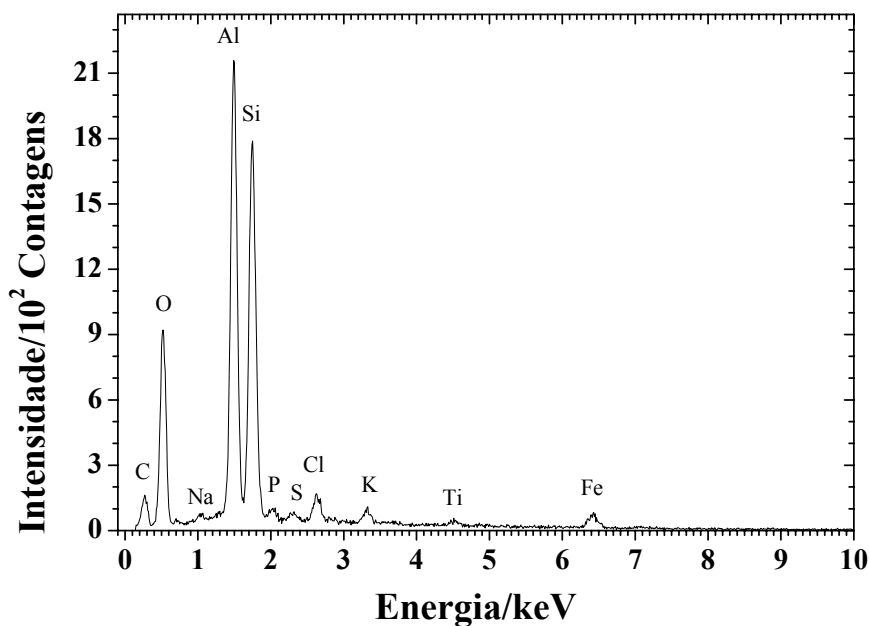


Figura 124 – Espectros EDS da amostra TPE-VM, Toca do Pinga da Escada, Parque Nacional Serra da Capivara, Brejo do Piauí.

O espectro na região do infravermelho (Figura 125) mostrou bandas proeminentes em 460 e 512 cm^{-1} , que são assinaturas da hematita, juntamente com sinais de goethita em 798 e 914 cm^{-1} , (MORTIMORE *et al.*, 2004).

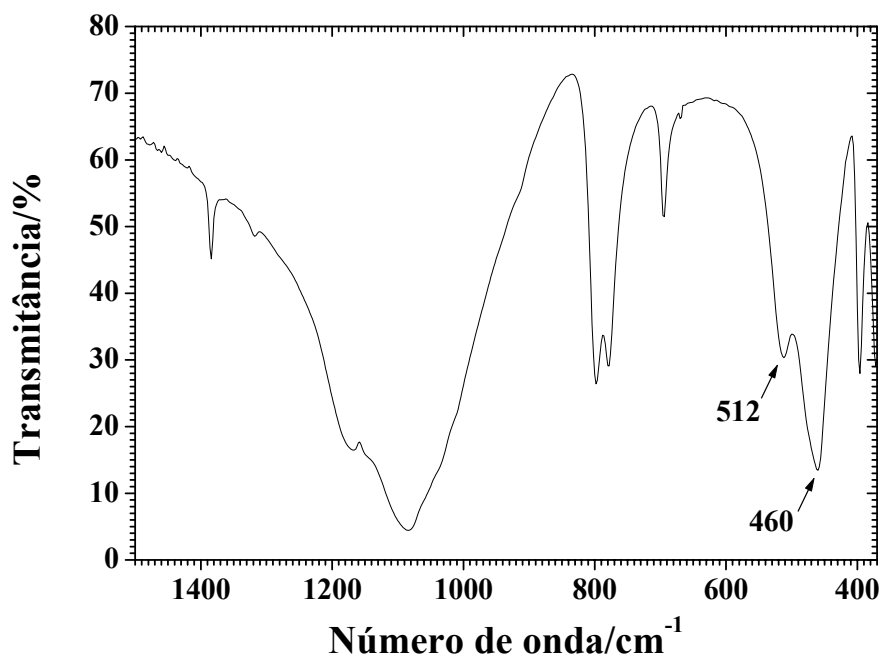


Figura 125 – Espectro na região do infravermelho da amostra TPE-VM, Toca do Pinga da Escada, Parque Nacional Serra da Capivara, Brejo do Piauí.

5.13 Toca do Enoque

Espectros Mössbauer e parâmetros hiperfinos correspondentes indicam que o ocre vermelho contém predominantemente hematita ($\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$; Figuras 126 e 127 e Tabela 23) enquanto o ocre amarelo contém principalmente goethita (αFeOOH ; Figura 128 e Tabela 24). Menção especial deve ser dada à parte (27,3(1)% da área subspectral relativa) da hematita que sofreu a transição de Morin (temperatura característica, $T_M \sim 260$ K), com o valor do deslocamento quadrupolar variando de $-0,21(1)$ mm s^{-1} (a 298 K) para $+0,29(2)$ mm s^{-1} (a 80 K; Figura 127). Esta fração deve possuir partículas maiores, menor substituição isomórfica e hematitas mais bem cristalizadas do que àquelas que não passaram pela transição de Morin.

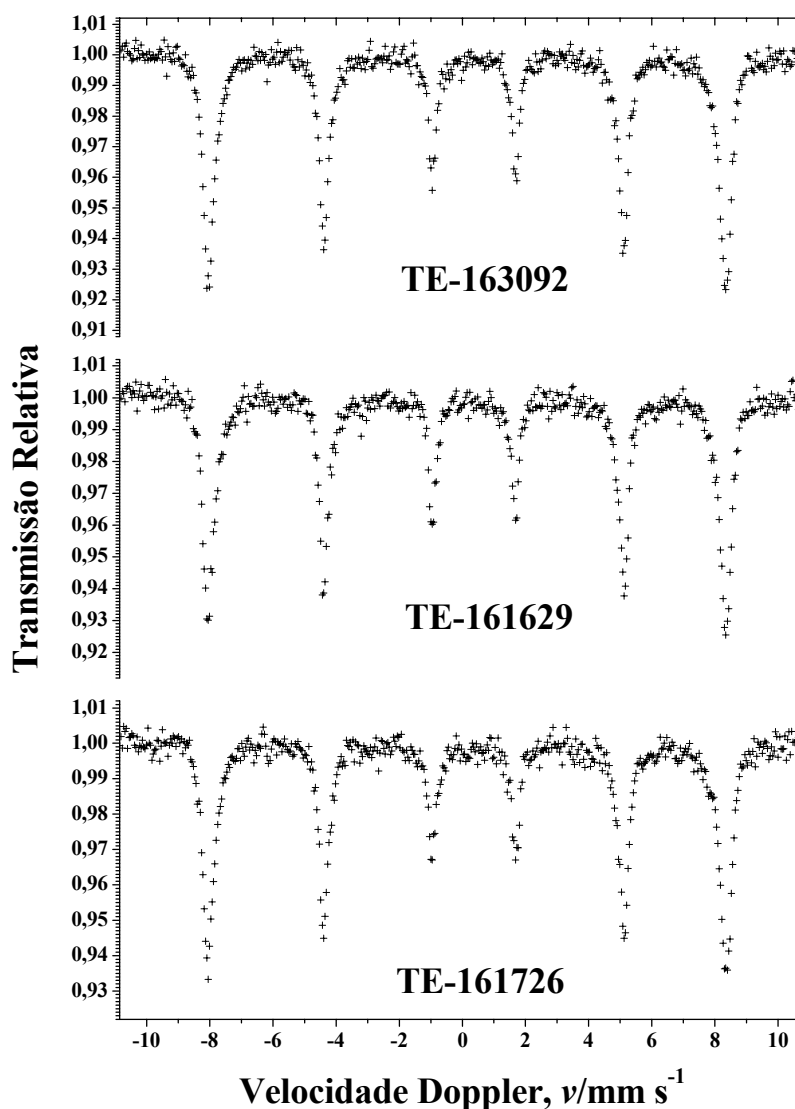


Figura 126 – Espectros Mössbauer das amostras TE-163092, TE-161629 e TE-161726, coletados na temperatura de 298 K e em geometria de transmissão. Toca do Enoque, Guaribas, Piauí.

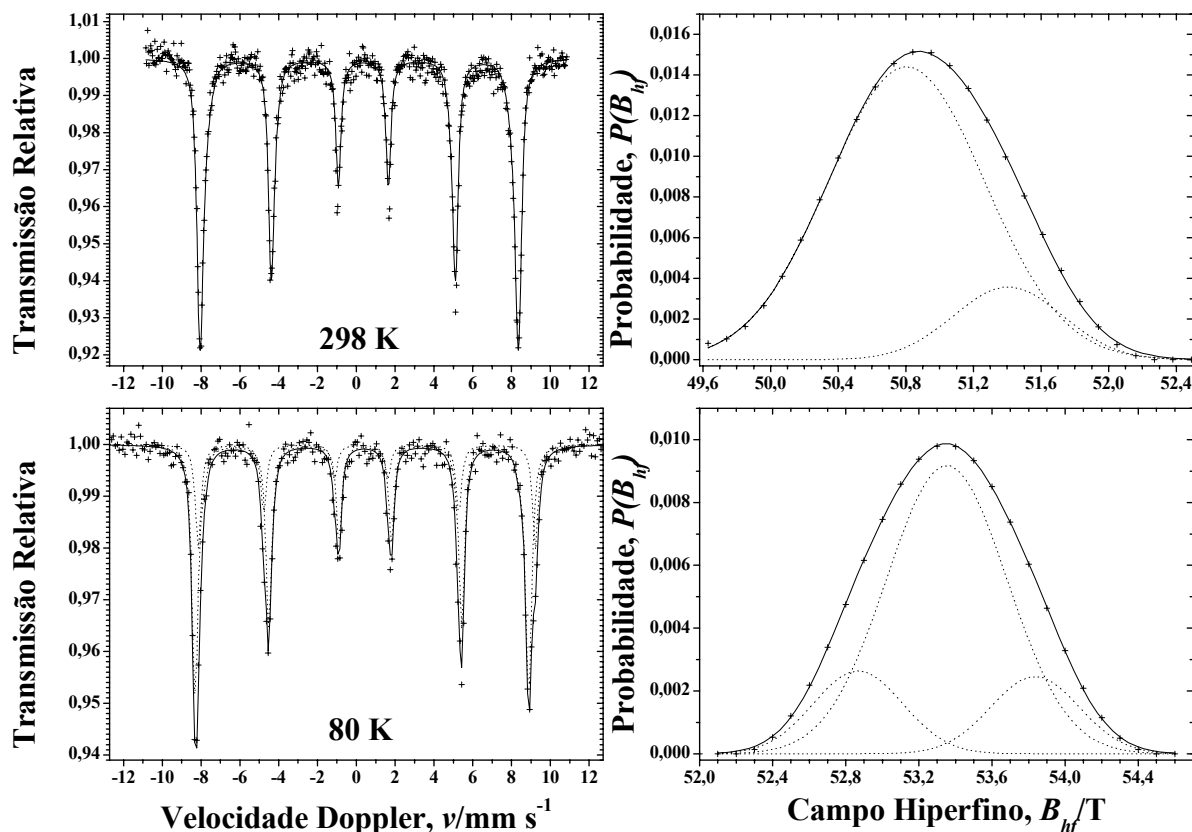


Figura 127 – Espectros Mössbauer da amostra TE-161730 nas temperaturas de 298 K e 80 K e perfis correspondentes de distribuição de campo magnético hiperfinos. Toca do Enoque, Guaribas, Piauí.

Tabela 23 – Parâmetros Mössbauer da amostra TE-161730 a 298 K e 80 K. Toca do Enoque, Guaribas, Piauí.

T/K	Sítio do Fe	$\delta/\text{mm s}^{-1}$	$\varepsilon/\text{mm s}^{-1}$	$\Gamma/\text{mm s}^{-1}$	B_{hf}/T ou $(B_{hf})_{max}/\text{T}$	AR/%
298	Dist-Hematita	0,37(2)	-0,21(1)	0,31 ^(*)	50,8(1)	85,3(1)
		0,37(2)	-0,21(1)	0,31 ^(*)	51,4(1)	14,7(1)
80	Hematita	0,50(1)	0,29(2)	0,34(3)	53,9(1)	27,3(1)
	Dist-Hematita	0,47(4)	-0,17(1)	0,31 ^(*)	52,9(2)	11,0(1)
		0,47(4)	-0,17(1)	0,31 ^(*)	53,4(1)	51,6(1)
		0,47(4)	-0,17(1)	0,31 ^(*)	53,8(2)	10,1(1)

δ = deslocamento isomérico relativo ao αFe ; ε = deslocamento quadrupolar; Γ = largura de linha a meia altura; B_{hf} = campo magnético hiperfino; $(B_{hf})_{max} = B_{hf}$ na probabilidade máxima no perfil do histograma da distribuição de campo magnético hiperfino; AR = área subspectral relativa. ^(*) parâmetro fixado durante o ajuste não-linear pelo método dos mínimos quadrados.

O ocre amarelo exibiu um espectro complexo a 298 K, sugerindo alguma relaxação superparamagnética, ao passo que o espectro correspondente a 80 K reflete uma estrutura magnética bem ordenada, com diferentes populações de goethita (Figura 128 e Tabela 24).

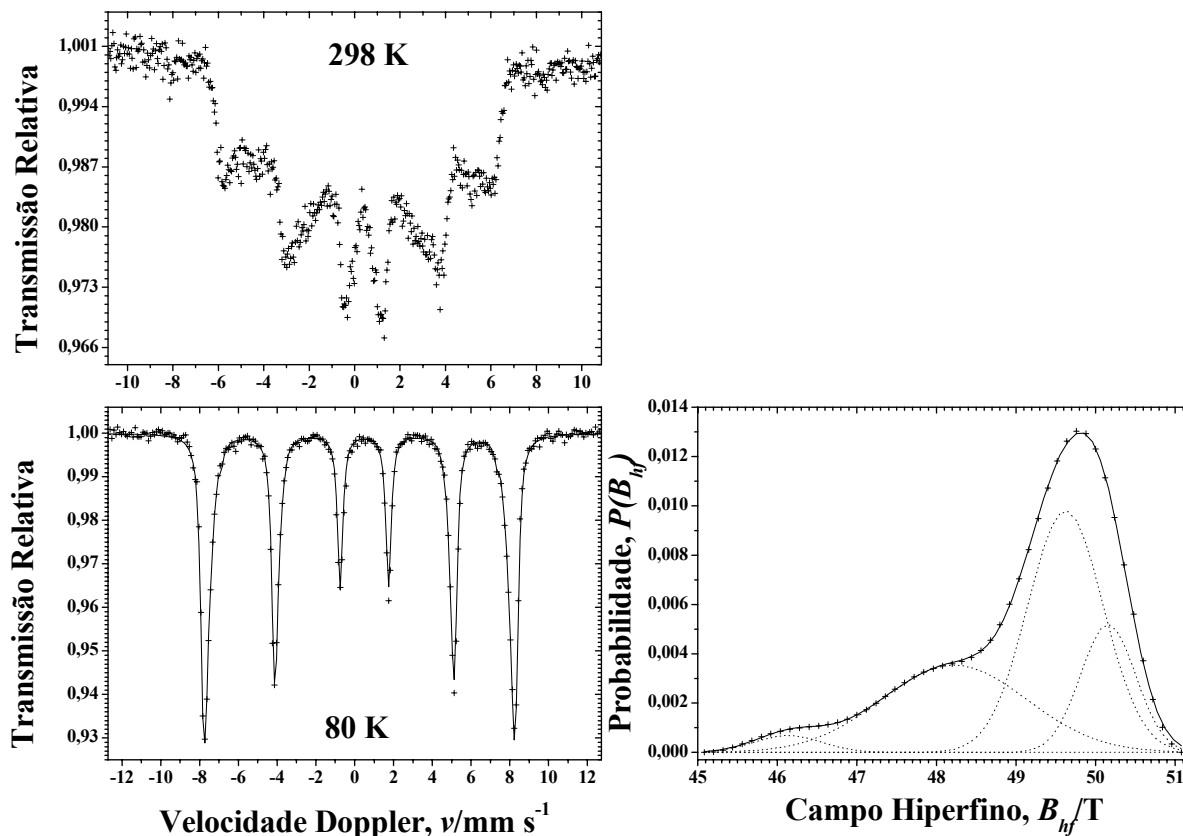


Figura 128 – Espectros Mössbauer da amostra TE-161723 nas temperaturas de 298 K e 80 K e perfil correspondente de distribuição de campo magnético hiperfino para a medida a 80 K. Toca do Enoque, Guaribas, Piauí.

Tabela 24 – Parâmetros Mössbauer da amostra TE-161723 a 80 K. Toca do Enoque, Guaribas, Piauí.

Sítio do Fe	$\delta/\text{mm s}^{-1}$	$\varepsilon/\text{mm s}^{-1}$	$\Gamma/\text{mm s}^{-1}$	$(B_{hf})_{max}/\text{T}$	$AR/\%$
Dist-Goethita	0,47(1)	-0,26(1)	0,31 ^(*)	46,14(5)	2,9(2)
	0,48(1)	-0,26(1)	0,31 ^(*)	48,2(1)	32,4(1)
	0,48(1)	-0,26(1)	0,31 ^(*)	49,6(1)	46,7(1)
	0,49(1)	-0,26(1)	0,31 ^(*)	50,16(6)	18,0(1)

δ = deslocamento isomérico relativo ao αFe ; ε = deslocamento quadrupolar; Γ = largura de linha a meia altura; B_{hf} = campo magnético hiperfino; $(B_{hf})_{max} = B_{hf}$ na probabilidade máxima no perfil do histograma da distribuição de campo magnético hiperfino; AR = área subspectral relativa. ^(*) parâmetro fixado durante o ajuste não-linear pelo método dos mínimos quadrados.

Os espectros na região do infravermelho das amostras de ocre vermelho (Figura 129) mostraram bandas proeminentes em ~ 470 e $\sim 540 \text{ cm}^{-1}$, além de um sinal em $\sim 650 \text{ cm}^{-1}$, que são assinaturas típicas de hematita. A amostra de ocre amarelo exibiu uma banda larga de $\nu(\text{OH})$ em 3118 cm^{-1} , juntamente com bandas intensas em 800 e 912 cm^{-1} , devidas à goethita (Figura 130) (CORNELL; SCHWERTMANN, 2003; MORTIMORE *et al.*, 2004; MARSHALL *et al.*, 2005).

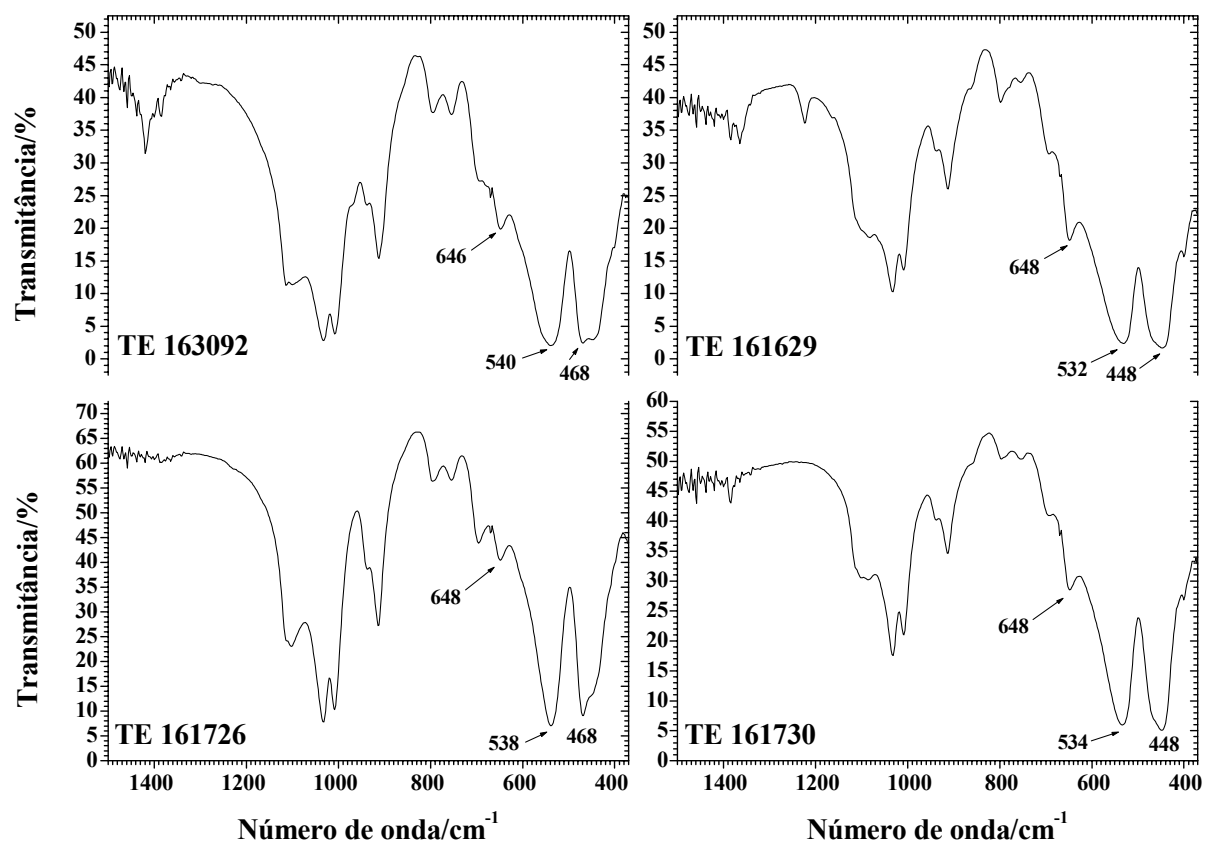


Figura 129 – Espectros na região do infravermelho das amostras TE-163092, TE-161629, TE-161726 e TE-161730, Toca do Enoque, Guaribas, Piauí.

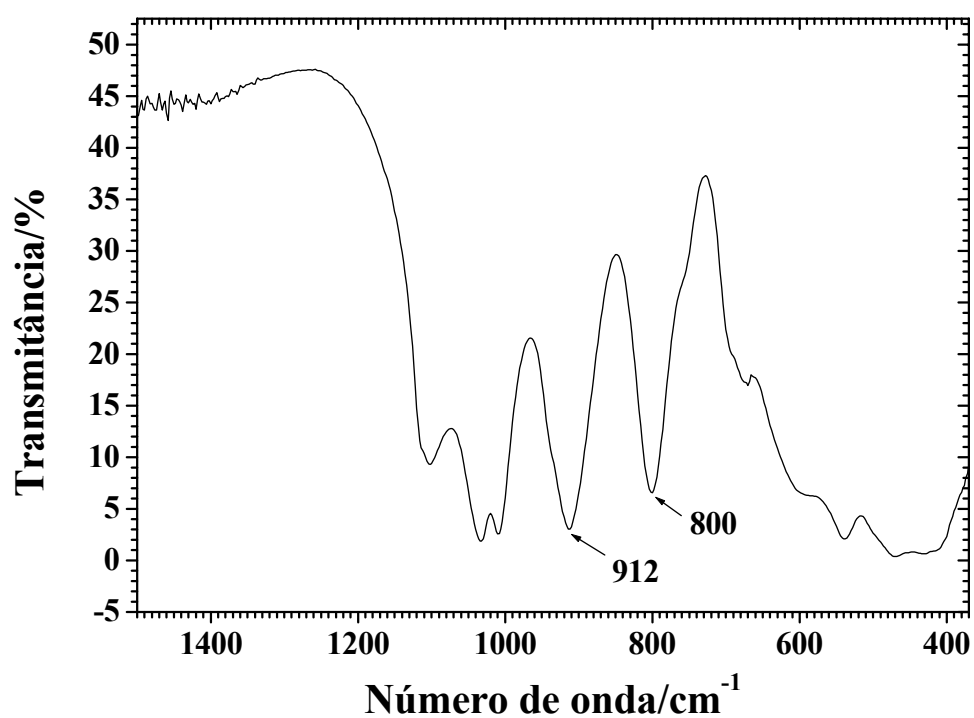


Figura 130 – Espectro na região do infravermelho da amostra TE-161723, Toca do Enoque, Guaribas, Piauí.

Os difratogramas de raios X do pó estão apresentados na Figura 131. Todas as fases foram identificadas por comparação com padrões de fichas JCPDS: hematita (JCPDS # 33-664), goethita (JCPDS # 29-713) e quartzo (JCPDS # 46-1045). O silício (JCPDS # 27-1402) foi misturado às amostras, como padrão interno.

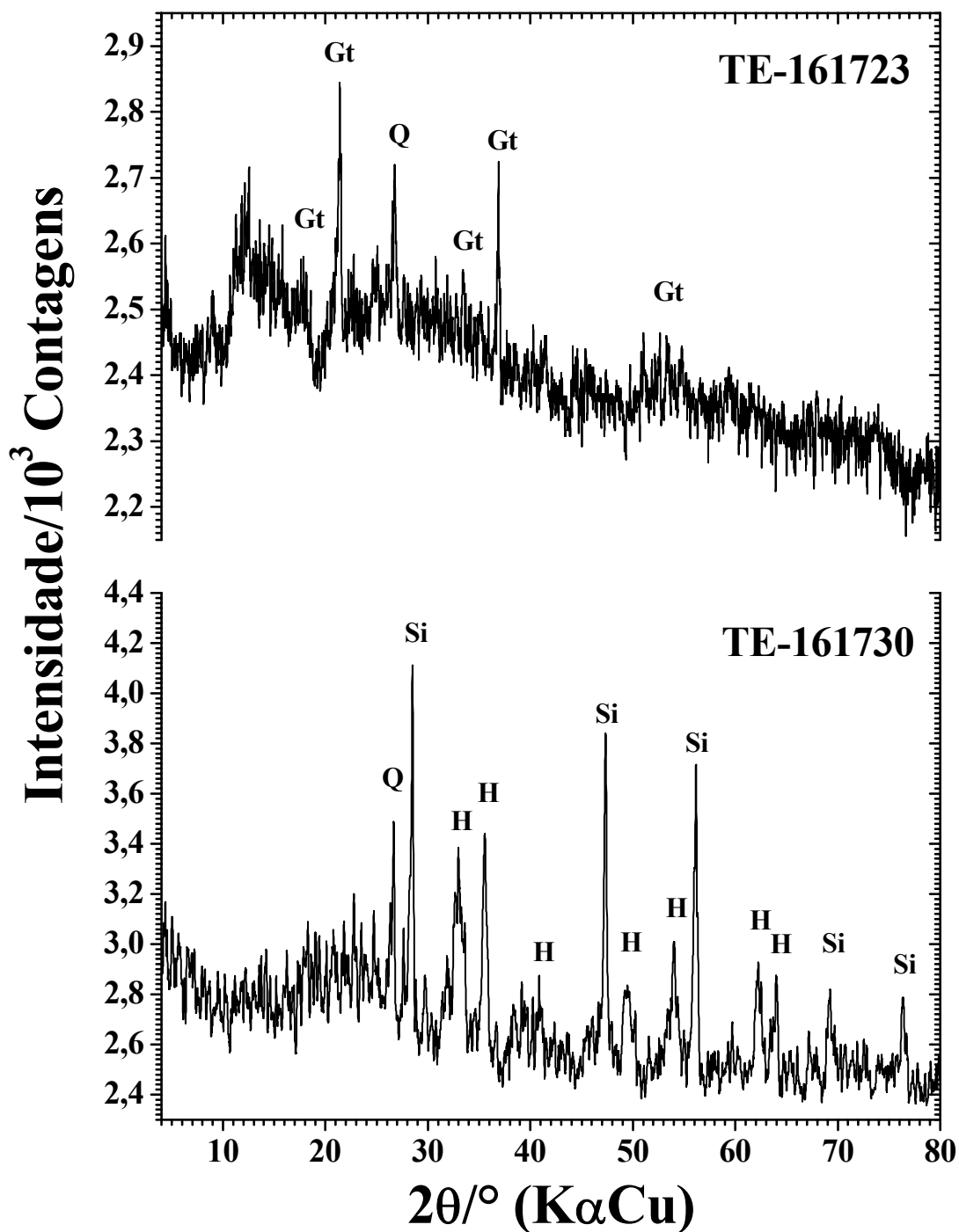


Figura 131 – Difratogramas de raios X do pó das amostras TE-161723 e TE-161730. H = hematita, αFe_2O_3 ; Gt = goethita, $\alpha FeOOH$; Q = quartzo, SiO_2 ; Si = silício, Si. Toca do Enoque, Guaribas, Piauí.

5.14 Toca do Alto da Serra do Capim

A composição química elementar da amostra de ocre vermelho, obtida por fluorescência de raios X, está apresentada na Tabela 25. O teor de ferro, expresso como Fe_2O_3 , é de pouco mais de 71 massa%.

Tabela 25 – Composição química elementar* da amostra TAC-ocre, determinada por EDXRF, expressa em proporção em massa, na forma do óxido do elemento correspondente. Toca do Alto da Serra do Capim, Guaribas, Piauí.

	Teor de óxidos/massa%		Teor de óxidos/massa%	
Fe_2O_3	71,30(5)		SO_3	0,100(6)
SiO_2	14,26(8)		Cr_2O_3	0,093(3)
Al_2O_3	12,6(1)		P_2O_5	0,03(1)
TiO_2	0,687(9)		ZrO_2	0,022(1)
K_2O	0,291(5)		CuO	0,008(2)
Co_2O_3	0,25(1)		Ga_2O_3	0,007(1)
V_2O_5	0,195(5)		ZnO	0,006(1)
MnO	0,121(4)		SrO	0,004(1)

* Incertezas fornecidas pelo equipamento, de uma única sondagem analítica da amostra.

Os espectros Mössbauer (Figura 132) e parâmetros hiperfinos correspondentes (Tabela 26) revelaram que o ocre vermelho da Toca do Alto da Serra do Capim contém predominantemente hematita ($\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$). O ajuste numérico dos dados experimentais coletados a 110 K apontou a existência de duas populações do mineral em questão e destaque deve ser dado à parte (45(3)% da área subspectral relativa) da hematita que sofreu a transição de Morin, com deslocamento quadrupolar de $+0,29(1) \text{ mm s}^{-1}$. Esta fração deve possuir partículas maiores, menor substituição isomórfica e hematitas mais bem cristalizadas do que àquela (55(3)% da área subspectral relativa; $\varepsilon = -0,18(1) \text{ mm s}^{-1}$) que não passou pela transição de Morin.

Tabela 26 – Parâmetros Mössbauer da amostra TAC-ocre a 110 K. Toca do Alto da Serra do Capim, Guaribas, Piauí.

Sítio do Fe	$\delta/\text{mm s}^{-1}$	$\varepsilon/\text{mm s}^{-1}$	$\Gamma/\text{mm s}^{-1}$	B_{hf}/T	$AR/\%$
Hematita	0,467(2)	-0,18(1)	0,44(1)	52,91(2)	55(3)
Hematita	0,468(3)	0,29(1)	0,43(1)	53,38(2)	45(3)

δ = deslocamento isomérico relativo ao αFe ; ε = deslocamento quadrupolar; Γ = largura de linha a meia altura; B_{hf} = campo magnético hiperfino; AR = área subspectral relativa.

A medida de magnetização de saturação comprovou que esta amostra não tem magnetização espontânea mensurável, com o valor experimental comparável ao do branco analítico.

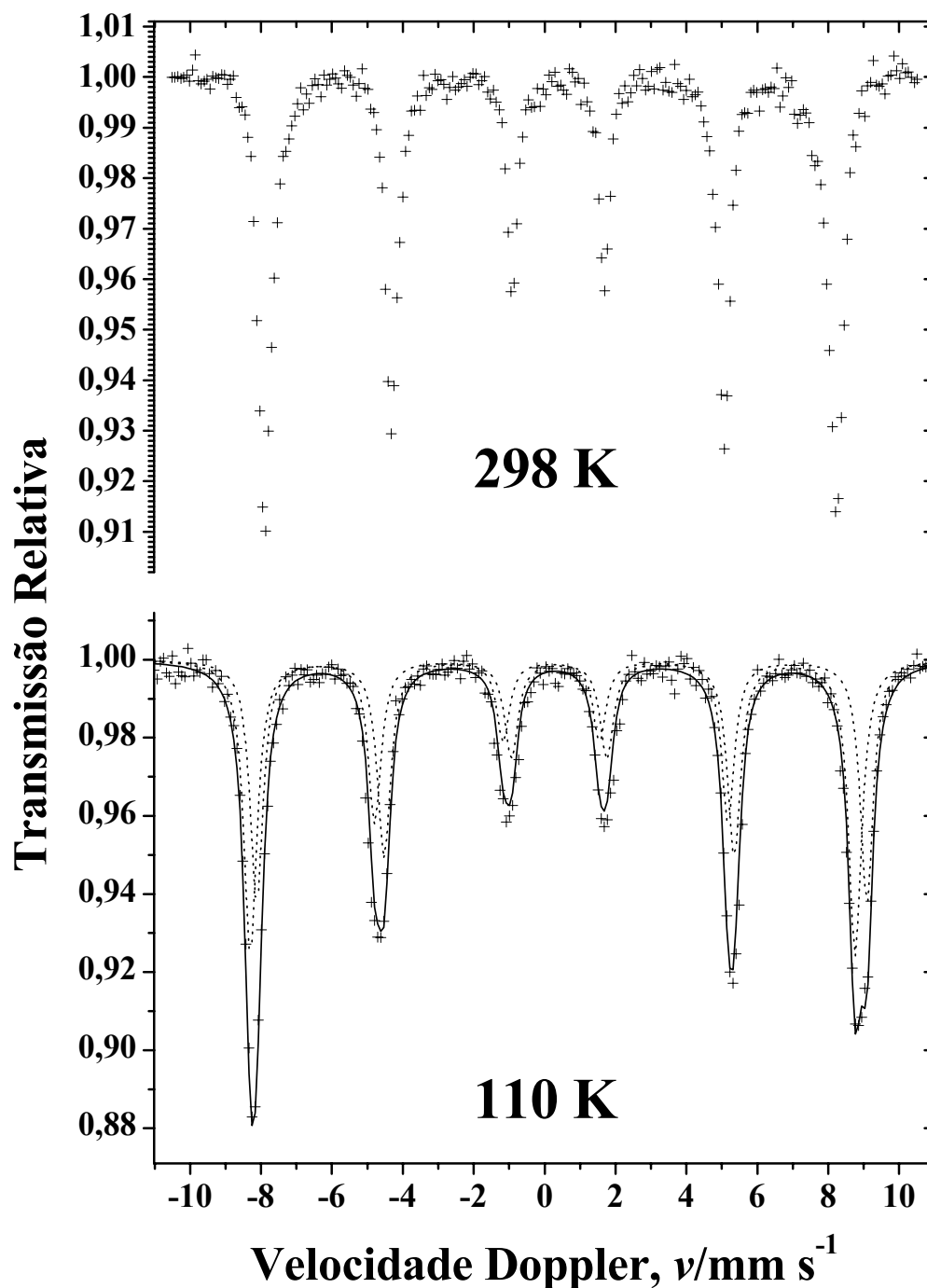


Figura 132 – Espectros Mössbauer da amostra TAC-ocre nas temperaturas de 298 K e 110 K. Toca do Alto da Serra do Capim, Guaribas, Piauí.

O espectro na região do infravermelho (Figura 133) exibiu bandas proeminentes em 442 e 533 cm^{-1} , além de um sinal em 648 cm^{-1} , que são assinaturas típicas de hematita.

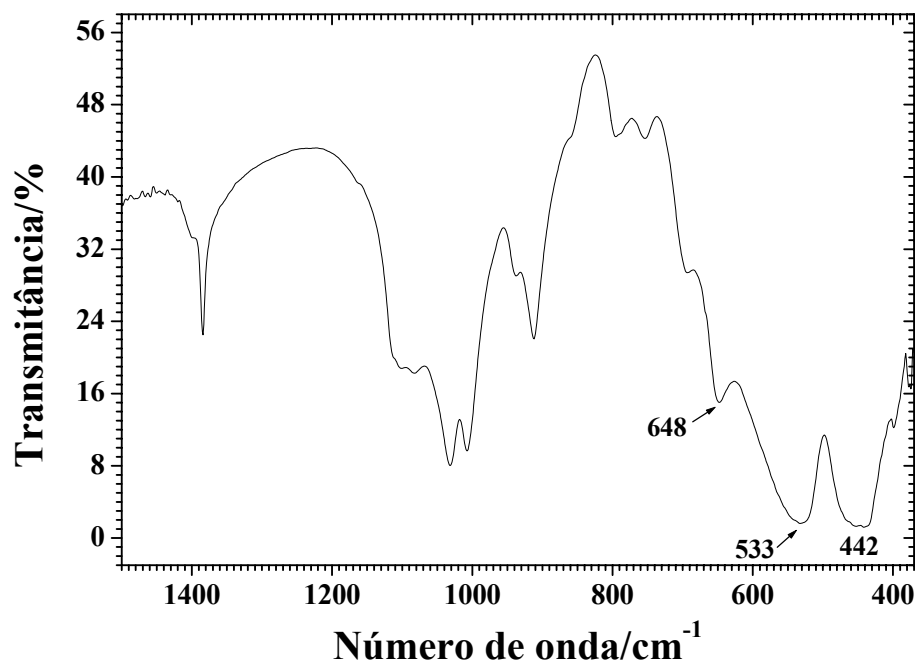


Figura 133 – Espectro na região do infravermelho da amostra TAC-ocre, Toca do Alto da Serra do Capim, Guaribas, Piauí.

O difratograma de raios X do pó está apresentado na Figura 134, com as fases mineralógicas identificadas por comparação com padrões de fichas JCPDS: hematita (JCPDS # 33-664), quartzo (JCPDS # 46-1045) e caulinita (JCPDS # 29-1488).

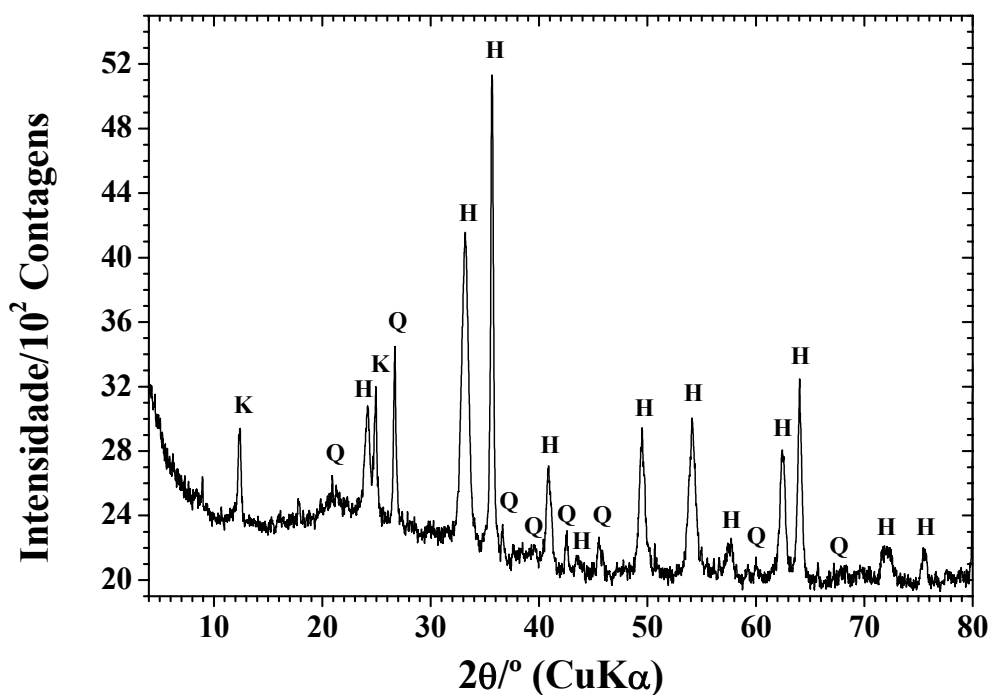


Figura 134 – Difratograma de raios X do pó da amostra TAC-ocre. H = hematita, $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$; Q = quartzo, SiO_2 ; K = caulinita, $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$. Toca do Alto da Serra do Capim, Guaribas, Piauí.

5.15 Poções

A composição química elementar da amostra de pintura rupestre alaranjada, determinada por EDS, revelou que o substrato rochoso é basicamente composto de silicatos, com presença marcante de silício, oxigênio e alumínio (Figura 135A). Os concentrados de pigmentos são ricos em ferro, havendo sinais residuais que indicam baixo teor de minerais contendo potássio, silício, titânio e cálcio, provavelmente argilominerais (Figura 135B).

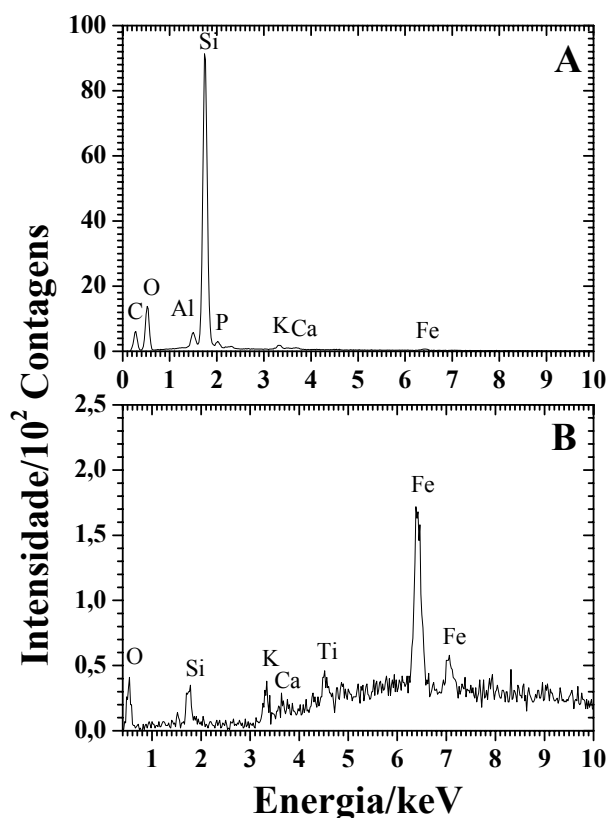


Figura 135 – Espectros EDS da amostra P-1, sítio Poções, Gentio do Ouro, Bahia.

O ataque ácido a um pequeno fragmento da amostra e posterior acréscimo de tiocianato, ao extrato obtido, produziu o complexo ferro-tiocianato (Figura 136), confirmando assim a presença do Fe^{3+} no pigmento. O composto colorido obtido apresentou coloração tão intensa que teve de ser diluído para a leitura espectrofotométrica. Um ensaio analítico semelhante, feito apenas no suporte rochoso, comprovou que a rocha também possui a espécie trivalente, contudo em um teor comparativamente desprezível, provavelmente, constituindo silicatos.

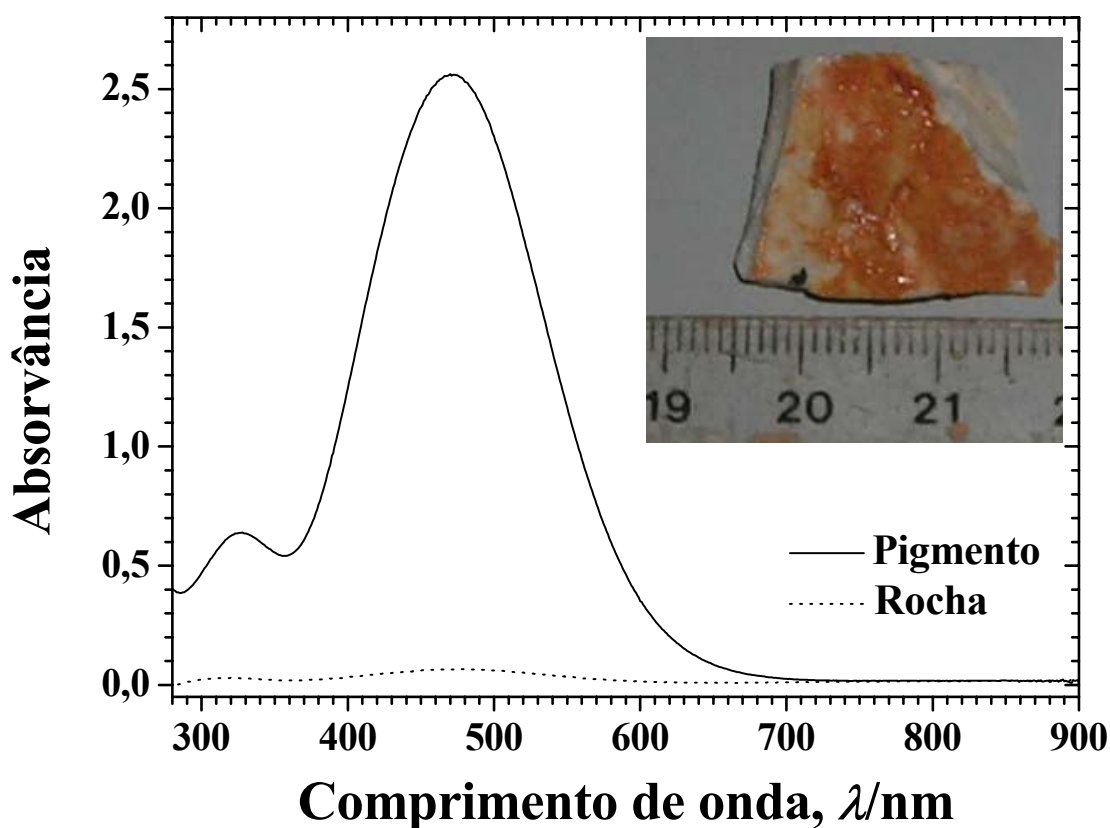


Figura 136 – Espectro eletrônico do complexo colorido obtido da reação da amostra P-1 com tiocianato em meio ácido e espectro do suporte rochoso, coletado nas mesmas condições, para comparação. Detalhe da amostra (Munsell 7.5YR 5/8) coletada. Sítio Poções, Gentio do Ouro, Bahia.

Os espectros Mössbauer a 298 e 110 K estão ilustrados na Figura 137 e ambos apresentam muita dispersão dos pontos experimentais. O espectro coletado a 110 K esboçou as linhas de um sexteto que é consistente com contribuições de goethita e hematita. O duplete central é característico de Fe^{3+} e os indícios levam a crer que, pelo menos, parte deste sinal pertença aos óxidos de ferro, a julgar pelo comportamento apresentado com a diminuição de temperatura para 110 K. A elevada dispersão observada deve-se ao baixo teor dos óxidos de ferro presentes no filme pictórico que, conseqüentemente, leva a uma absorção gama muito baixa.

Uma tentativa de ajuste dos dados Mössbauer a 110 K evidenciou a goethita com campo magnético hiperfino de $\sim 47,5$ tesla, correspondendo à $\sim 21\%$ do ferro presente no pigmento, e a hematita com campo hiperfino de $\sim 52,7$ tesla, referente à $\sim 12\%$ do ferro na pintura.

O espectro na região do infravermelho (Figura 138) revelou bandas características de hematita em 460 e 514 cm^{-1} , além de um sinal em 798 cm^{-1} , assinaturas de goethita.

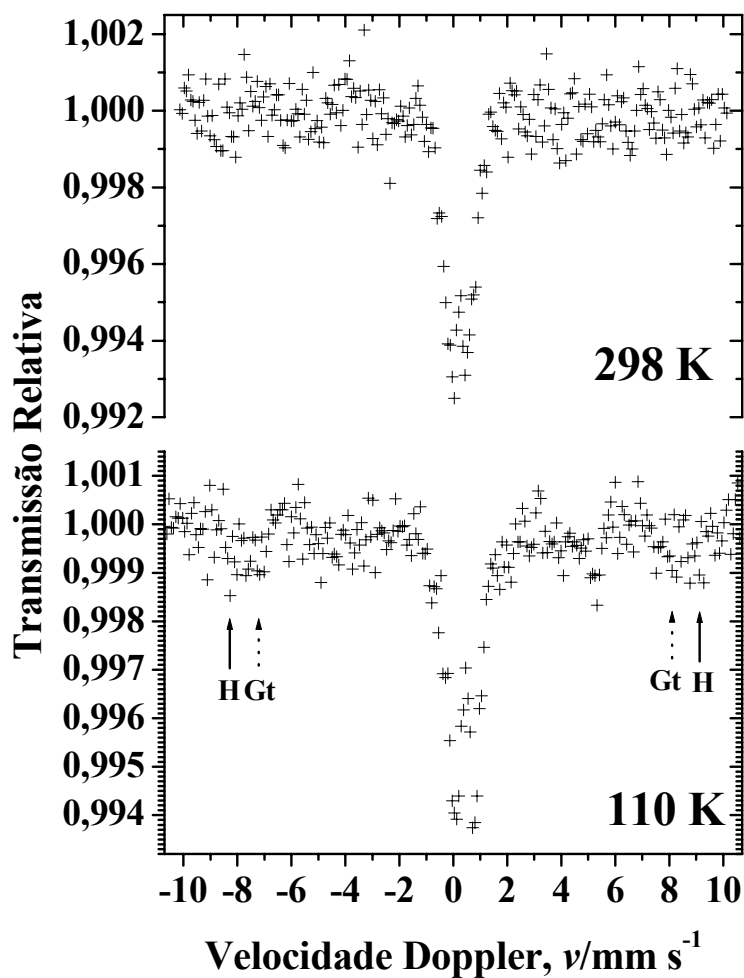


Figura 137 – Espectros Mössbauer da amostra P-1, obtidos nas temperaturas de 298 K e 110 K, coletados em geometria de transmissão. H = hematita; Gt = goethita. Sítio Poções, Gentio do Ouro, Bahia.

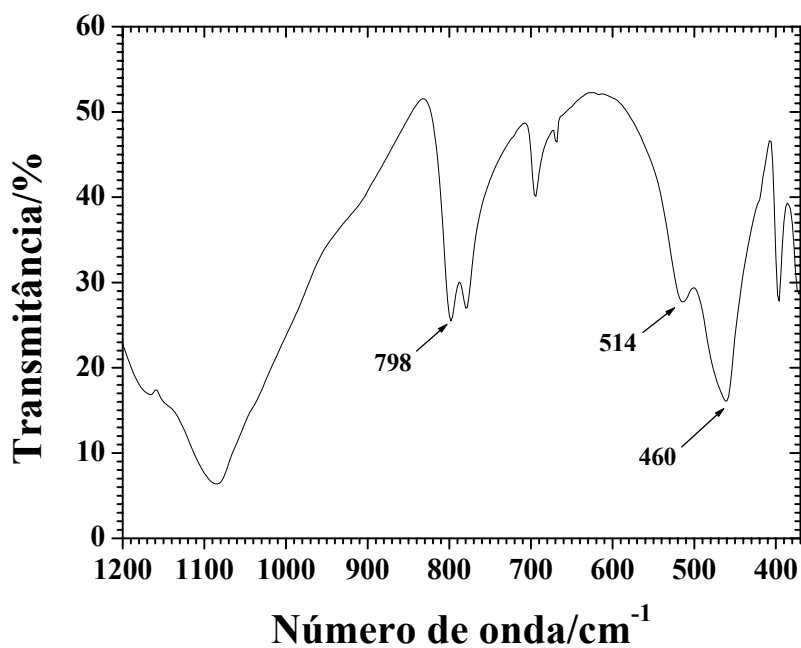


Figura 138 – Espectro na região do infravermelho da amostra P-1, sítio Poções, Gentio do Ouro, Bahia.

5.16 Complexo Serra das Paridas I

A microanálise da amostra SPI-1 (Figura 139), por EDS, revelou teores majoritários de silício, alumínio e oxigênio, atribuídos aos silicatos do substrato rochoso. Os concentrados de pigmentos estão alojados nos poros entre os grãos de quartzo, conforme pode ser observado na micrografia de MEV ilustrada na Figura 140A.

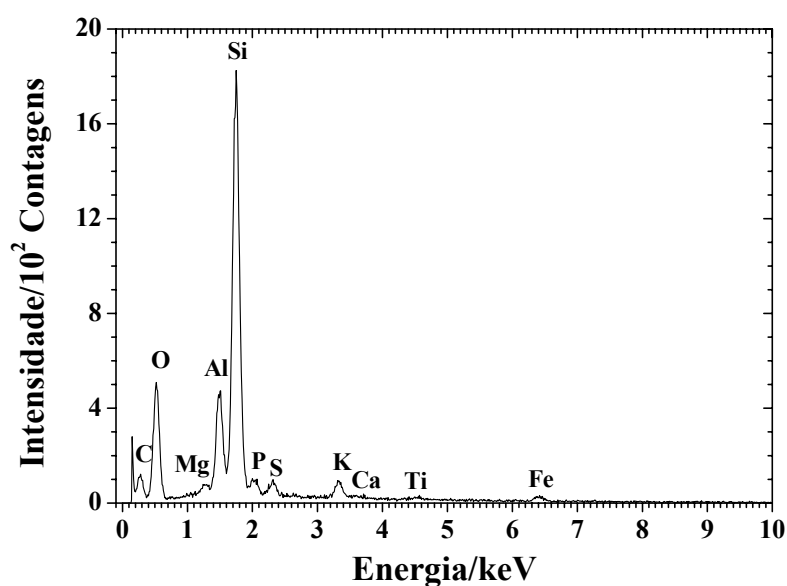


Figura 139 – Espectro EDS da amostra SPI-1, Complexo Serra das Paridas I, Lençóis, Bahia.

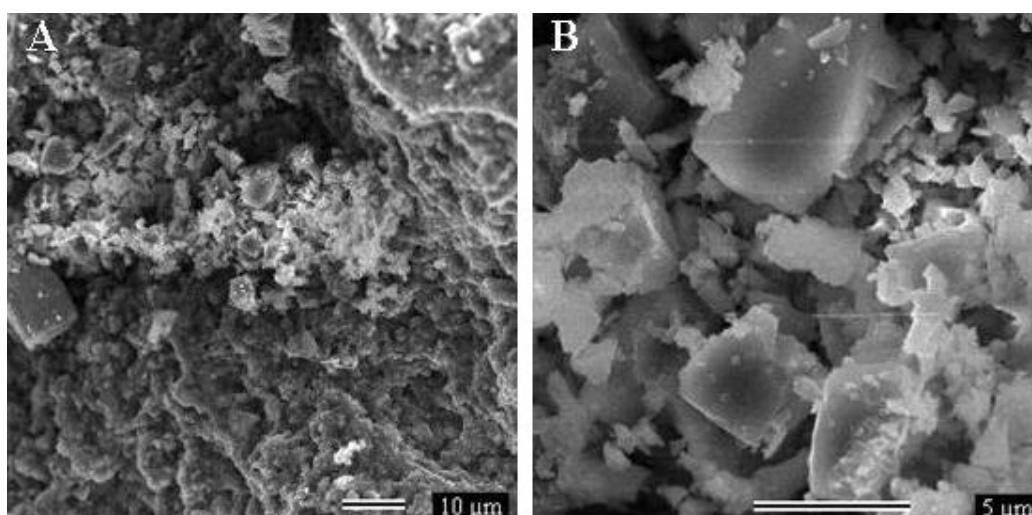


Figura 140 – Micrografias de MEV da amostra SPI-1, Complexo Serra das Paridas I, Lençóis, Bahia.

O ataque ácido a um pequeno fragmento da amostra SPI-1 e posterior acréscimo de tiocianato, ao extrato obtido, produziu o complexo ferro-tiocianato (Figura 141), confirmando a existência do Fe^{3+} no pigmento vermelho.

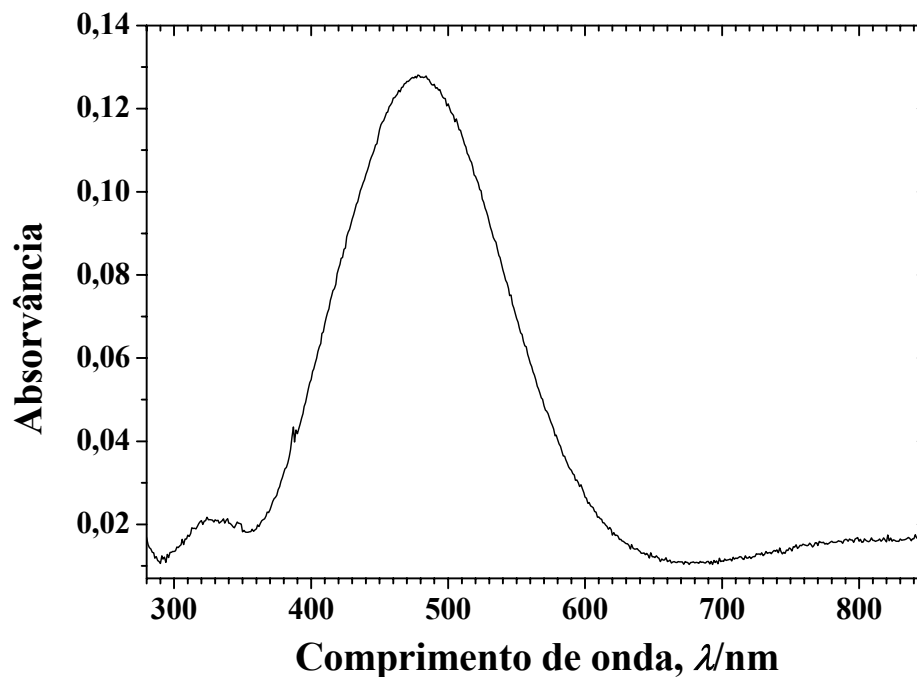


Figura 141 – Espectro eletrônico do complexo colorido obtido da reação da amostra SPI-1 com tiocianato em meio ácido. Complexo Serra das Paridas I, Lençóis, Bahia.

5.17 Matão de Baixo

A análise da composição química elementar da camada de pigmento de uma pintura rupestre vermelha, feita por EDS, em diferentes áreas da superfície de uma amostra (Figuras 142 e 143), evidenciou a presença do ferro, além de sinais de cálcio, titânio, fósforo, magnésio e enxofre.

O ataque ácido a um pequeno fragmento da amostra e posterior acréscimo de tiocianato, ao extrato obtido, produziu o complexo ferro-tiocianato (Figura 144), que confirmou a presença do Fe^{3+} no pigmento. Um ensaio analítico semelhante, feito apenas no suporte rochoso, comprovou que a rocha também possui a espécie trivalente, contudo em um teor comparativamente desprezível, provavelmente, constituindo silicatos.

Em resumo, os resultados evidenciaram um comportamento razoável para uma camada pictórica relativamente homogênea, de forma que a presença do ferro, associada ao cálcio, titânio e magnésio, atribuídos a argilominerais, sugere que a pintura tenha sido elaborada com ocre vermelho, muito provavelmente constituído majoritariamente por hematita e um pouco de argila rica em cálcio, presumível como um carbonato.

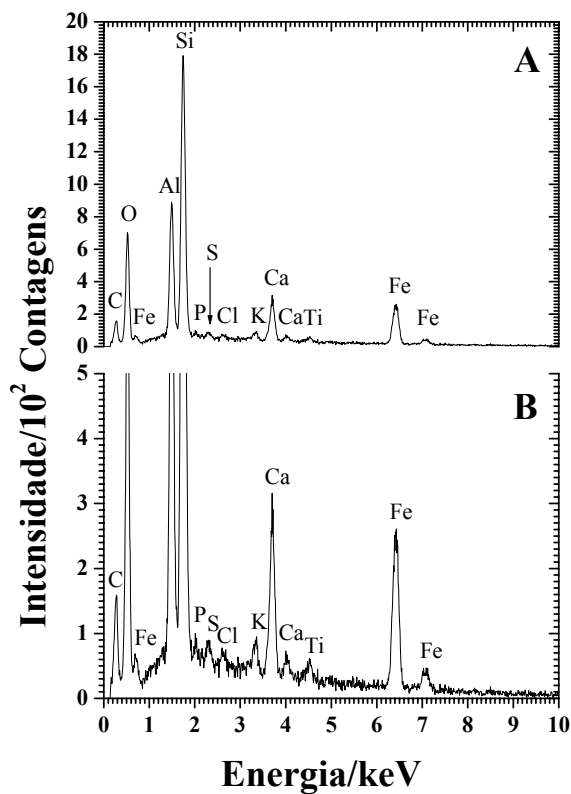


Figura 142 – Espectro EDS da amostra MB-1 mostrando a composição química elemental da pintura vermelha e expansão de escala (B), para verificação de elementos de baixo teor. Matão de Baixo, município de Palmeiras, Bahia.

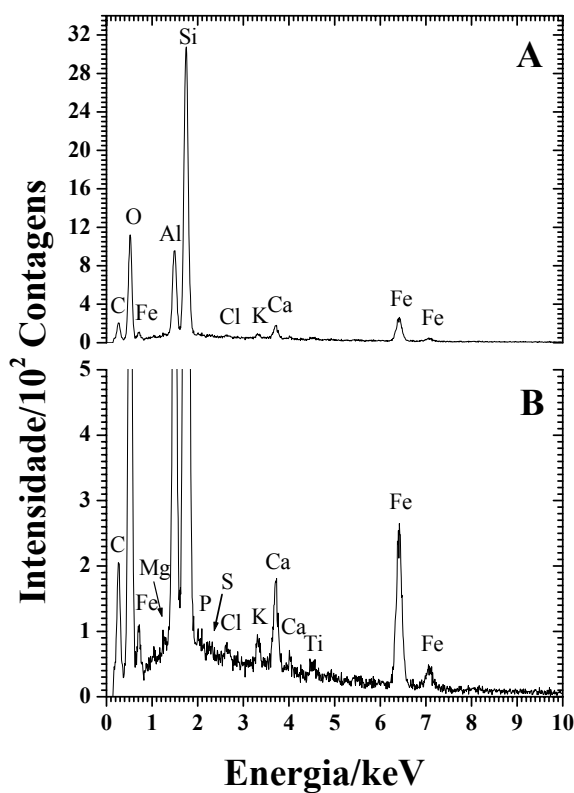


Figura 143 – Espectro EDS da amostra MB-1 mostrando a composição química elemental da pintura vermelha e expansão de escala (B), para verificação de elementos de baixo teor. Matão de Baixo, município de Palmeiras, Bahia.

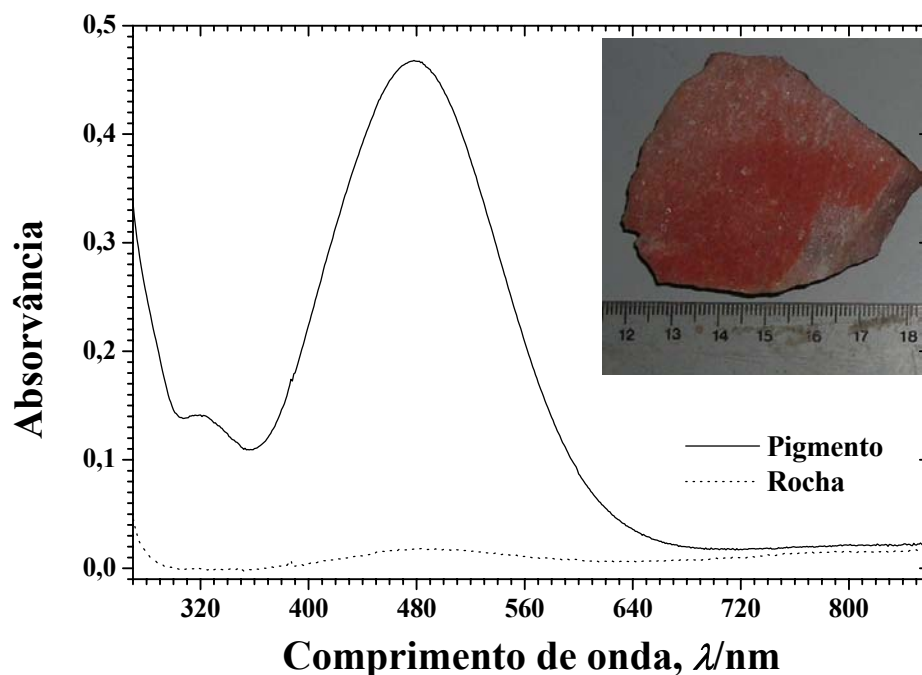


Figura 144 – Espectro eletrônico do complexo colorido obtido da reação da amostra MB-1 com tiocianato em meio ácido e espectro do suporte rochoso, coletado nas mesmas condições, para comparação. Detalhe da amostra (Munsell 2.5YR 4/8) coletada. Matão de Baixo, município de Palmeiras, Bahia.

5.18 Sítio Santa Fé

A investigação da constituição química elementar da tinta que preenche as gravuras rupestres do sítio Santa Fé foi feita pela análise de microáreas usando espectroscopia de energia dispersiva. A microanálise revelou que o substrato rochoso é constituído principalmente por silicatos ricos em alumínio (Figura 145A). Verificou-se uma inhomogeneidade na composição da película superficial protetora da rocha, pois outros elementos (tais como enxofre e magnésio) foram observados, conforme a microsonda foi direcionada para diferentes áreas. A coleta de dados em diferentes regiões da superfície rochosa sugere que o sódio é oriundo de depósito salino rico nesse elemento químico, uma vez que a intensidade do sinal analítico variou muito, conforme consta na Figura 145B.

Quando o feixe de energia da microsonda é direcionado para uma área contendo tinta, os sinais analíticos do ferro e do potássio se sobressaem, relativamente aos picos característicos dos componentes da matriz suporte (Figura 146A). O espectro EDS coletado em uma pequena região com material pictórico concentrado evidencia o ferro como elemento químico predominante, além de sinais residuais de silício, alumínio, oxigênio, fósforo, potássio e carbono (Figura 146B).

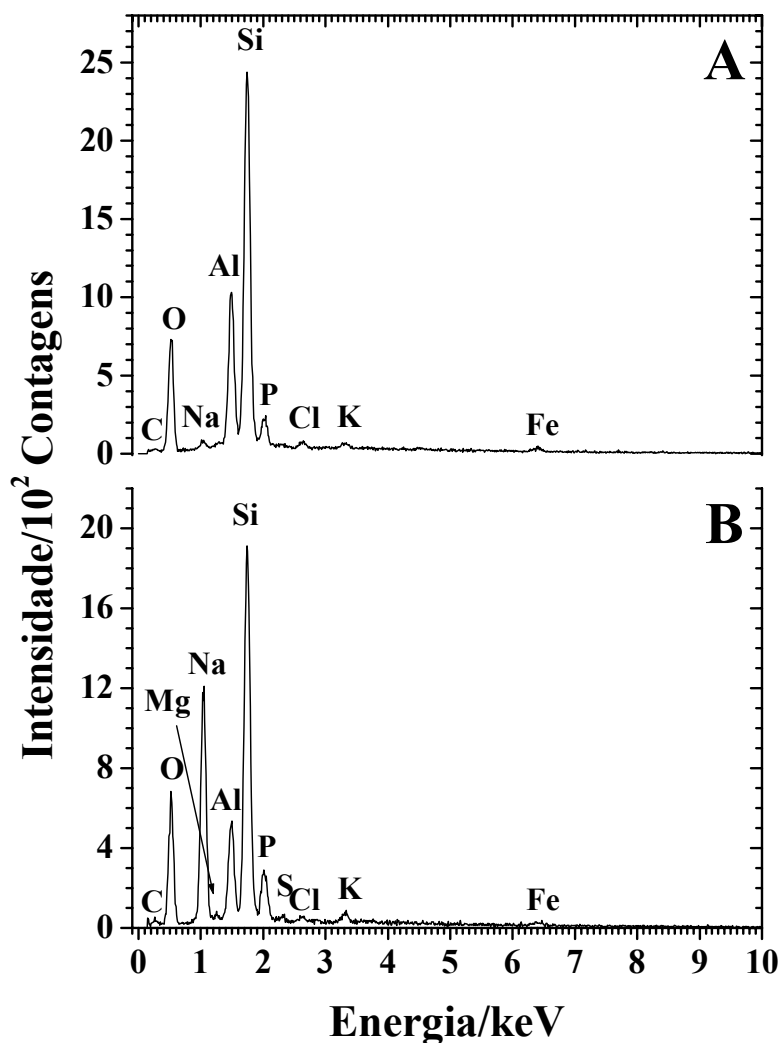


Figura 145 – Espectros EDS mostrando a composição química elemental do suporte rochoso (A) e de uma região da superfície contendo sal rico em sódio (B). Sítio Santa Fé, Crato, Ceará.

O aumento do pico do potássio nos concentrados de material pictórico é indicativo da presença de argilominerais. Todos os indícios experimentais apontam que a tinta seja constituída majoritariamente de hematita, contendo um pouco de argilominerais, proporcionalmente à intensidade dos sinais analíticos nos concentrados de tinta que preenche as gravuras do abrigo Santa Fé.

A micromorfologia do fragmento amostral da pintura, analisada por microscopia eletrônica de varredura, mostrou uma superfície repleta de pequenos poros, com diâmetro médio de abertura da ordem de 1 μm (Figura 147 a e b). As regiões com concentrados de tinta avermelhada revelaram material de pequeno tamanho de partícula, as quais se apresentam aglomeradas e com diâmetro médio da ordem de 0,2 μm (Figura 147 c e d).

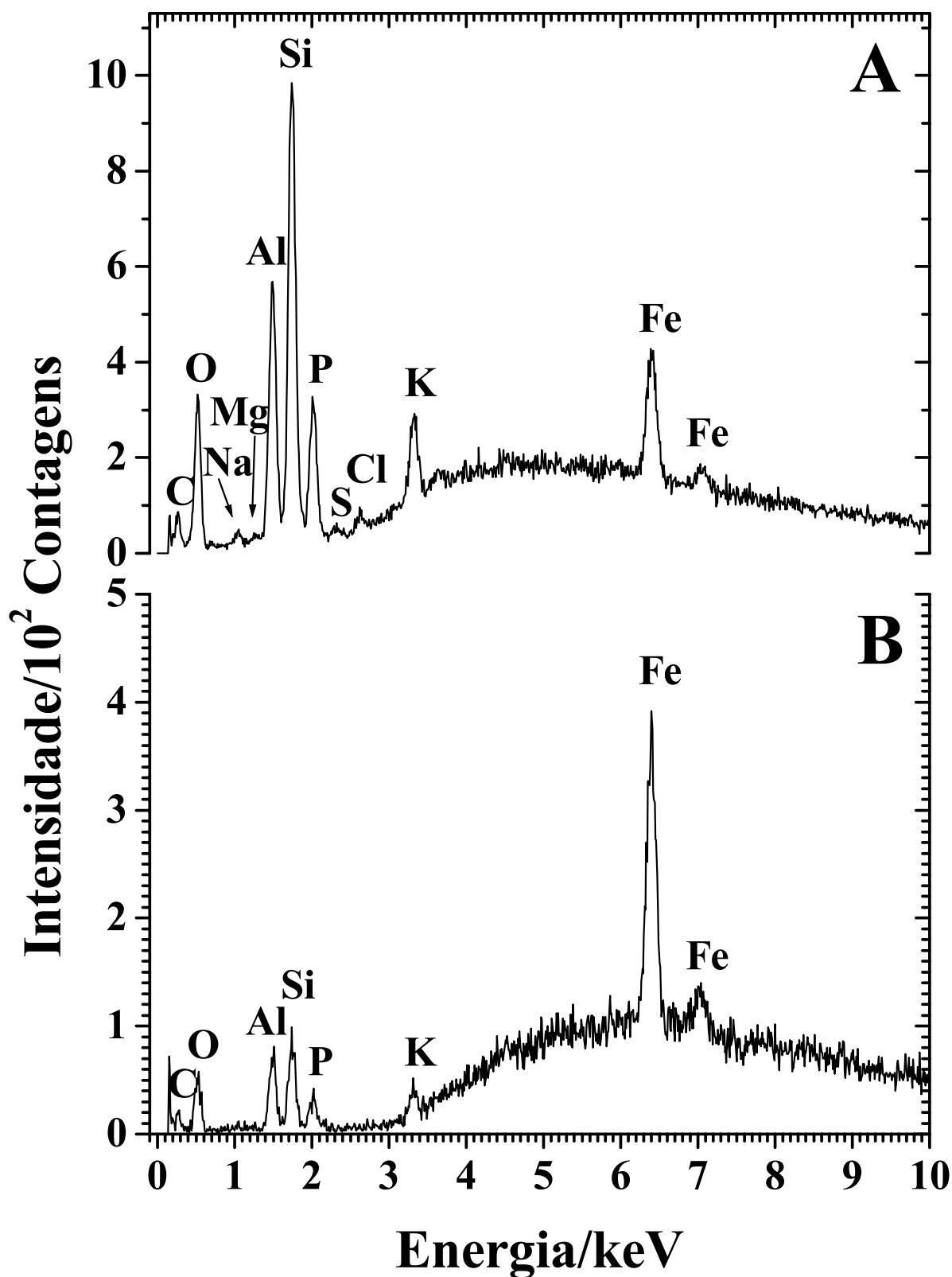


Figura 146 – Espectros EDS da camada de tinta avermelhada da amostra SF-PVC. A: predominância do ferro em área de concentrados de material pictórico, mas ainda abrangendo a matriz suporte; B: composição química elemental em análise pontual de região de concentrados de tinta. Sítio Santa Fé, Crato, Ceará.

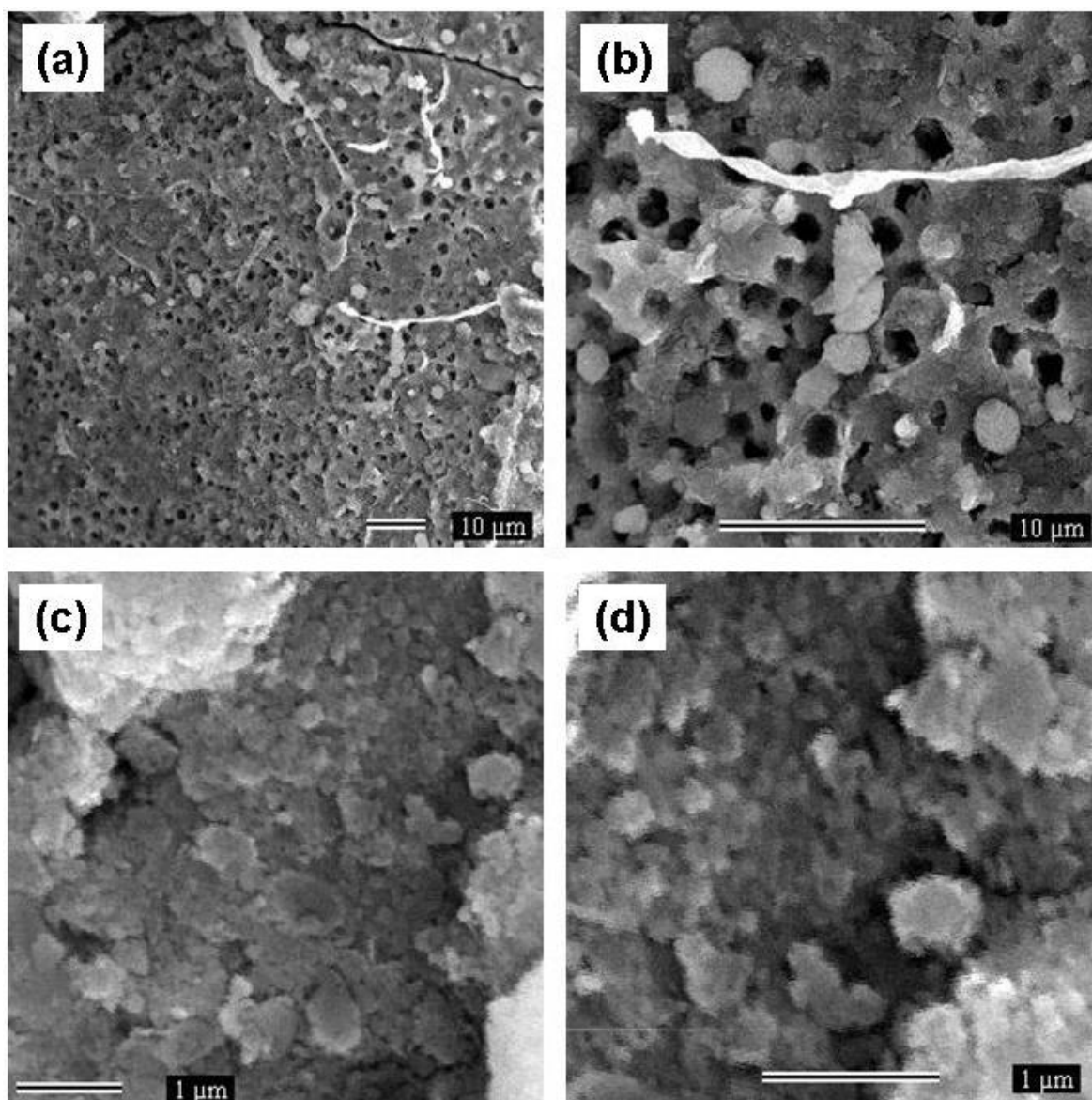


Figura 147 – Micrografias de MEV da amostra SF-PVC, evidenciando as características morfológicas da superfície do arenito suporte (a e b) e a forma e tamanho das partículas de pigmento (c e d). Sítio Santa Fé, Crato, Ceará.

A composição química elementar da amostra de eflorescência salina, obtida por fluorescência de raios X, está apresentada na Tabela 27, do que se pode inferir a ocorrência majoritária de minerais contendo silício e alumínio. A investigação das fases cristalinas (Figura 148) apontou reflexos cristalográficos do quartzo, SiO_2 (JCPDS # 46-1045) e da caulinita, $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ (JCPDS # 6-221). Por outro lado, os resultados de composição química elementar média apontam também a existência de outras espécies, fato que sugere uma mistura de sais, constituindo, provavelmente, fases mineralógicas em muito baixo teor, entre as quais compostos contendo cloro e enxofre.

Tabela 27 – Composição química elementar* da amostra SF-SAL, determinada por EDXRF, expressa em proporção em massa, na forma do óxido do elemento correspondente. Sítio Santa Fé, Crato, Ceará.

	Teor de óxidos/massa%		Teor de óxidos/massa%	
SiO ₂	65,93(6)		SO ₃	0,177(3)
Al ₂ O ₃	32,76(7)		TiO ₂	0,126(3)
Cl	0,588(9)		BaO	0,090(5)
Fe ₂ O ₃	0,319(2)		WO ₃	0,011(1)

* Incertezas fornecidas pelo equipamento, de uma única sondagem analítica da amostra.

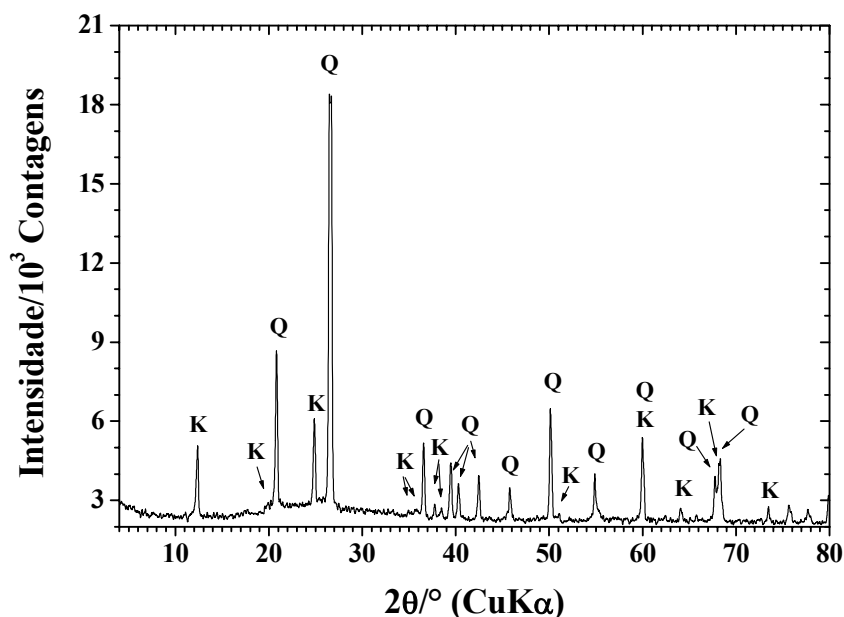


Figura 148 – Difratograma de raios X do pó da amostra SF-SAL. Q = quartzo, SiO₂; K = caulinita, Al₂Si₂O₅(OH)₄. Sítio Santa Fé, Crato, Ceará.

5.19 Alero Gorra de Vasco

A análise da micromorfologia da amostra AGV-1, por MEV, revelou que a pintura preta está sobreposta por uma camada de eflorescência salina, cristalizada na forma de pequenas esferas (com diâmetro médio de ~2 μm), que se enfileiram, ao modo de colares relativamente organizados, os quais se entrelaçam entre si caoticamente (Figura 149 A-B e D-F).

A microanálise, por EDS (Figura 150), revelou que o filme de pigmento preto é constituído essencialmente por carbono, pelos indícios, de carvão vegetal, e que as esferas da eflorescência salina são formadas predominantemente por cálcio e enxofre. A supor pela associação entre os elementos químicos (Figura 151), o depósito salino deve ser sulfato de cálcio.

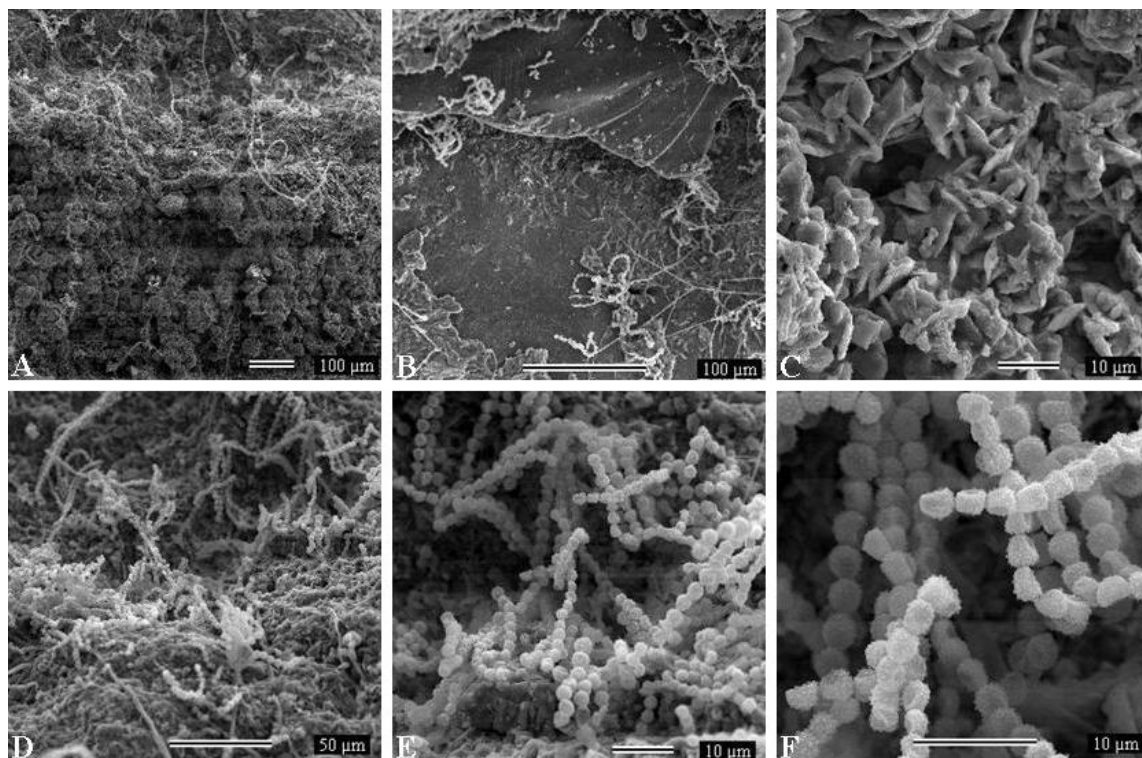


Figura 149 – Micrografias de MEV da amostra AGV-1, Alero Gorra de Vasco, Parque Nacional Perito Moreno, Argentina.

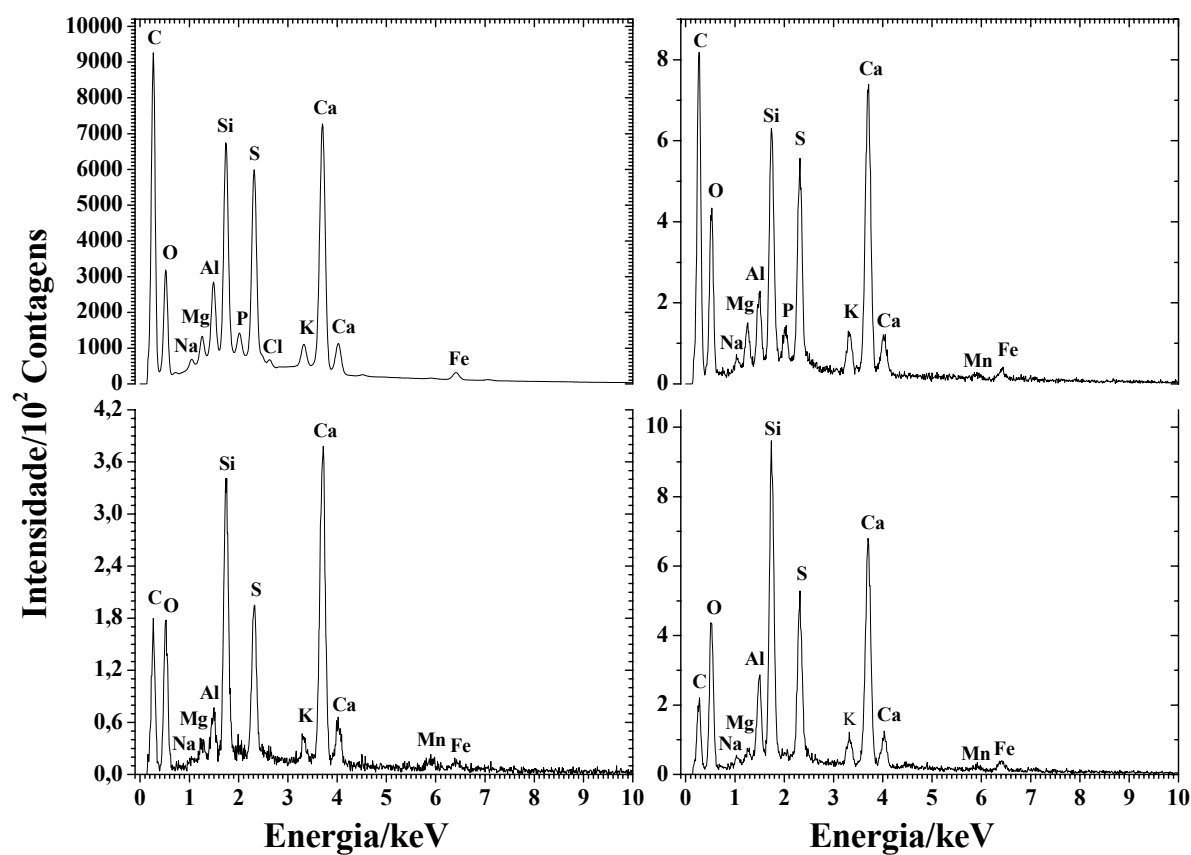


Figura 150 – Espectros EDS da amostra AGV-1, Alero Gorra de Vasco, Parque Nacional Perito Moreno, Argentina.

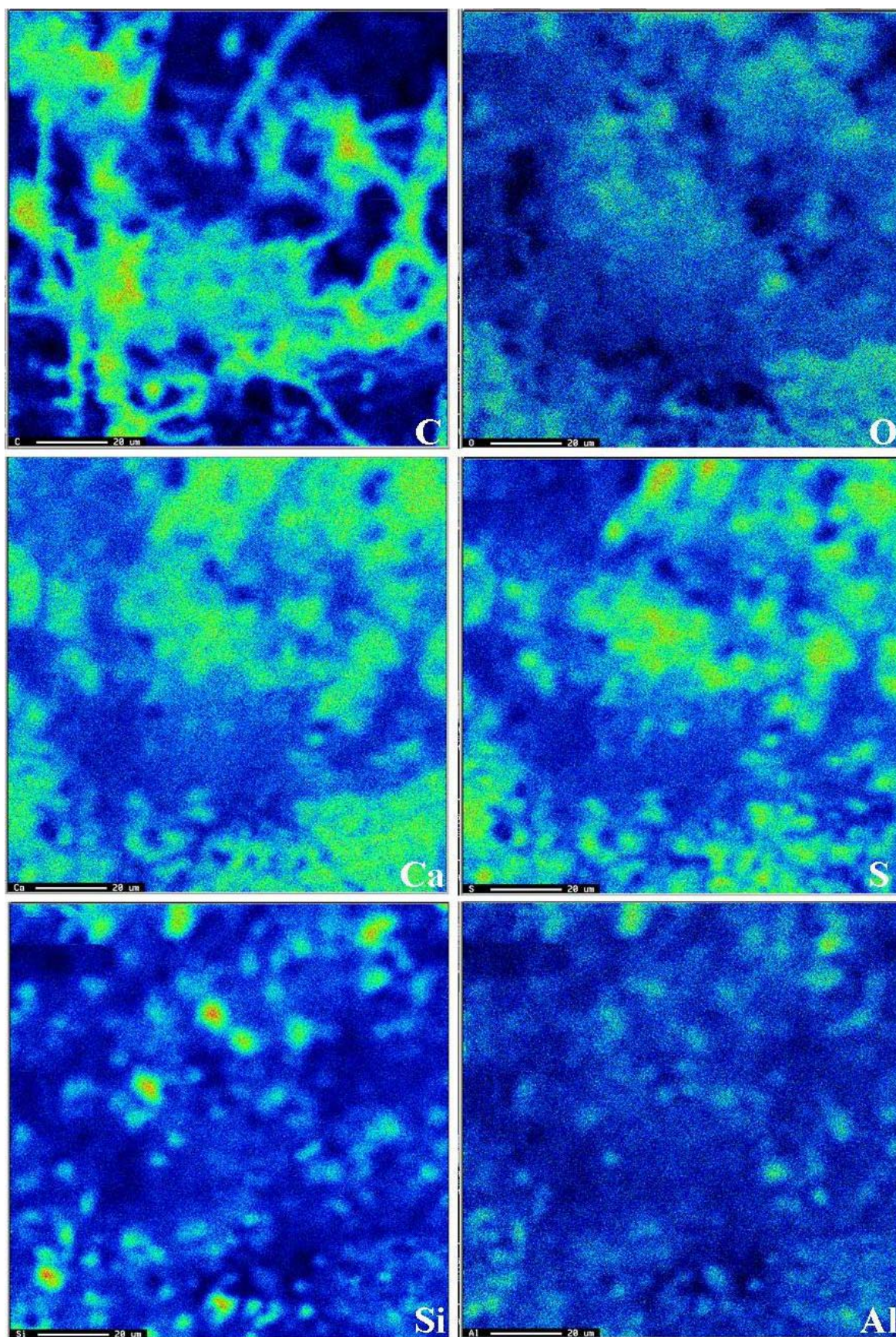


Figura 151 – Mapas químicos para os elementos C, O, Ca, S, Si e Al. Amostra AGV-1, Alero Gorra de Vasco, Parque Nacional Perito Moreno, Argentina.

5.20 Sitio Manantial Solis

O corte estratigráfico (Figura 152) revelou que a espessura do filme de tinta vermelha é muito fina e uniforme e evidenciou que em alguns pontos a pintura rupestre foi feita sobre eflorescência salina.



Figura 152 – Corte estratigráfico da amostra SMS-1, evidenciando a espessura do filme de pigmento vermelho. Sitio Manantial Solis, Parque Nacional Perito Moreno, Argentina.

FONTE: Cortesia de Paulette Hugon (Laboratoire de Recherche des Monuments Historiques, França).

A composição química elementar da amostra de pintura vermelha, obtida por fluorescência de raios X e CHN, está apresentada na Tabela 28. O ferro, proporção, aqui, expressa na forma de Fe_2O_3 , contribui com pouco mais de 12 massa%, mas é preciso considerar o fator de diluição pelos constituintes do substrato rochoso.

O elevado teor de cálcio, expresso como CaO , sugere que a eflorescência salina branca seja rica nessa espécie.

Tabela 28 – Composição química elementar* da amostra SMS-1, determinada por EDXRF e CHN, expressa em proporção em massa, na forma do óxido do elemento correspondente. Sitio Manantial Solis, Parque Nacional Perito Moreno, Argentina.

	Teor de óxidos/massa%		Teor de óxidos/massa%	
SiO ₂	42,3(1)	MnO	0,164(3)	
Al ₂ O ₃	18,5(2)	SrO	0,091(1)	
Fe ₂ O ₃	12,52(2)	ZrO ₂	0,029(1)	
CaO	11,96(2)	Cr ₂ O ₃	0,028(2)	
MgO	4,0(2)	NiO	0,016(1)	
TiO ₂	2,71(1)	NbO	0,004(1)	
K ₂ O	2,16(1)	C	0,86(1)	
SO ₃	2,08(2)	H	0,09(1)	
P ₂ O ₅	1,93(3)	N	0,51(1)	

* Incertezas fornecidas pelo equipamento, de uma única sondagem analítica da amostra.

Os espectros Mössbauer (Figura 153) e parâmetros hiperfinos correspondentes (Tabela 29) revelaram que a pintura vermelha contém hematita ($\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$), com campo magnético hiperfino de 50,3(1) tesla (a 298 K) e 52,7(1) tesla (a 110 K), contribuindo com pouco mais de 35% da área subspectral relativa.

O duplete com deslocamento isomérico de 1,140(8) mm s⁻¹ (a 298 K) e 1,29(1) mm s⁻¹ (a 110 K) é típico de Fe²⁺, e corresponde a mais de 30% da área subspectral relativa, ao passo que o duplete com deslocamento isomérico de 0,438(9) mm s⁻¹ (a 298 K) e 0,51(2) mm s⁻¹ (a 110 K), responsável por cerca de 27% da área subspectral relativa, foi atribuído a Fe³⁺.

Tabela 29 – Parâmetros Mössbauer da amostra SMS-1 a 298 K e 110 K. Sitio Manantial Solis, Parque Nacional Perito Moreno, Argentina.

T/K	Sítio do Fe	$\delta/\text{mm s}^{-1}$	$\varepsilon, \Delta/\text{mm s}^{-1}$	$\Gamma/\text{mm s}^{-1}$	B_{hf}/T	AR/%
298	Hematita	0,37(1)	-0,16(3)	0,74(5)	50,3(1)	40(3)
	Fe ²⁺	1,140(8)	2,81(1)	0,54(2)		31(1)
	Fe ³⁺	0,438(9)	0,64(1)	0,53(2)		29(1)
110	Hematita	0,48(1)	-0,07(3)	0,66(5)	52,7(1)	35(3)
	Fe ²⁺	1,29(1)	2,94(1)	0,61(2)		38(1)
	Fe ³⁺	0,51(2)	0,64(2)	0,71(5)		27(1)

δ = deslocamento isomérico relativo ao αFe ; ε = deslocamento quadrupolar; Δ = desdobramento quadrupolar; Γ = largura de linha a meia altura; B_{hf} = campo magnético hiperfino; AR = área subspectral relativa.

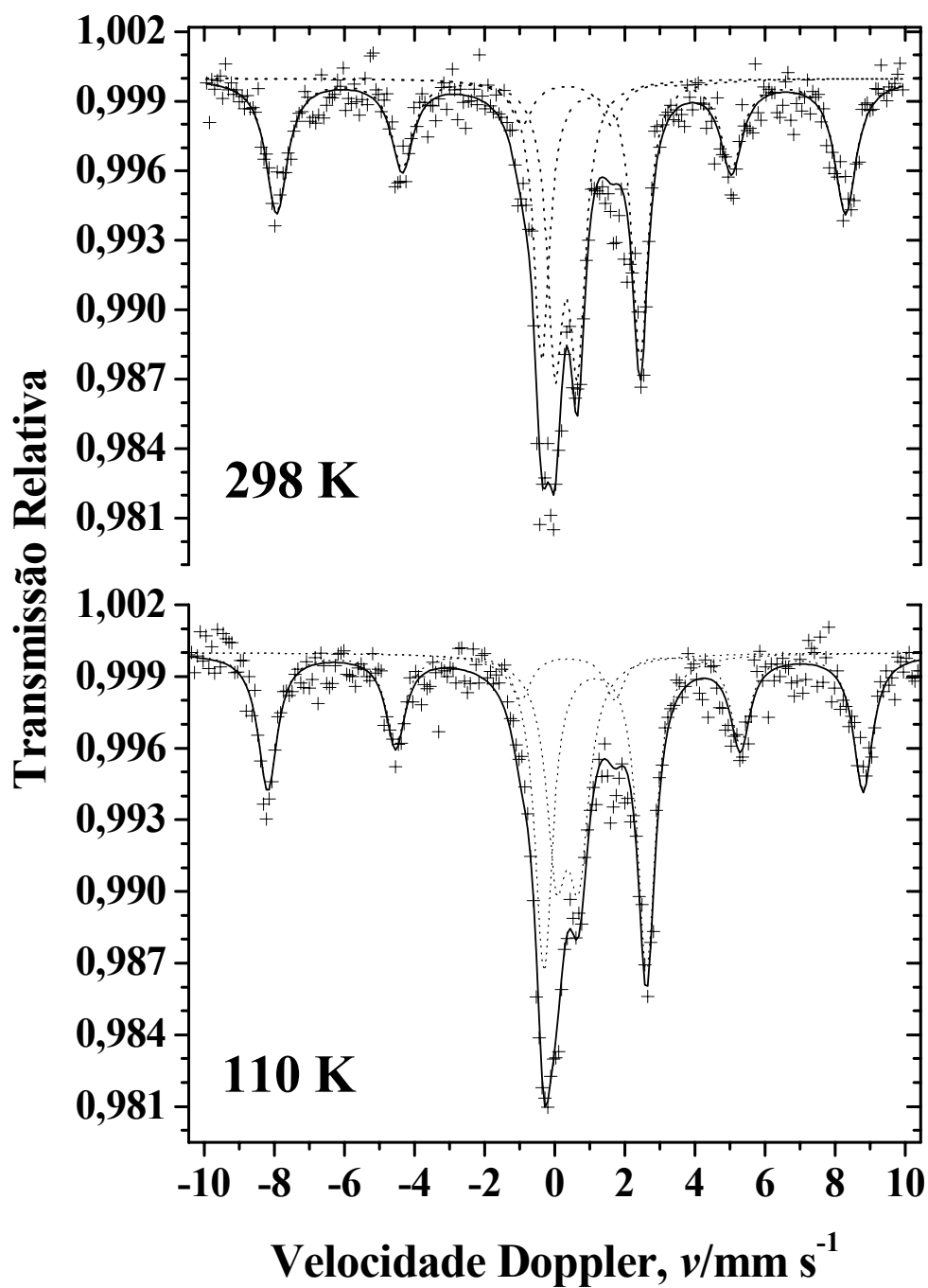


Figura 153 – Espectros Mössbauer da amostra SMS-1, obtidos nas temperaturas de 298 K e 110 K, coletados em geometria de transmissão. Sitio Manantial Solis, Parque Nacional Perito Moreno, Argentina.

5.21 Pigmentos minerais naturais

A composição química elementar de quatro amostras de pigmentos minerais naturais, obtida por fluorescência de raios X, está apresentada na Tabela 30, do que se pode inferir a ocorrência majoritária de minerais silicatados ricos em alumínio, enxofre e potássio.

O ferro, com composição nas amostras, aqui, expressa como Fe_2O_3 , contribui com aproximadamente 19 a 29 massa% (nos pigmentos vermelhos, OcreV e OcreNAP) e pouco mais de 4 massa% (no pigmento amarelo, OcreA). No pigmento branco (PigB), a contribuição do ferro é inferior a 2 massa%.

Tabela 30 – Composição química elementar*, determinada por EDXRF, expressa em proporção em massa, na forma do óxido do elemento correspondente. Pigmentos minerais naturais, Piauí.

	Teor de óxidos/massa%			
	OcreV	OcreNAP	OcreA	PigB
SiO_2	49,6(2)	43,5(3)	72,5(3)	69,6(2)
Al_2O_3	22,4(4)	21,7(5)	20,1(4)	20,6(3)
Fe_2O_3	18,97(2)	29,04(2)	4,600(8)	1,739(4)
SO_3	4,54(4)	1,02(3)	1,35(3)	3,34(3)
K_2O	3,31(2)	3,32(2)		3,50(2)
TiO_2	0,789(8)	1,136(9)	1,043(8)	0,981(7)
BaO	0,32(2)		0,33(2)	0,18(1)
Cr_2O_3	0,034(2)	0,048(2)		
ZrO_2	0,024(1)	0,095(1)	0,078(1)	0,038(1)
SrO	0,012(1)	0,010(1)	0,019(1)	0,015(1)
Y_2O_3	0,006(1)	0,008(1)		0,004(1)
MnO		0,075(2)		
V_2O_5		0,053(4)		
Rb_2O				0,011(1)

* Incertezas fornecidas pelo equipamento, de uma única sondagem analítica de cada amostra.

Espectros Mössbauer e parâmetros hiperfinos correspondentes indicam que os pigmentos vermelhos contêm predominantemente hematita ($\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$; Figuras 154 e 155 e Tabela 31) enquanto o pigmento amarelo contém principalmente goethita (αFeOOH ; Figura 156 e Tabela 31). Os perfis de distribuição de campo magnético hiperfino apontam a existência de diferentes populações de hematita, com algumas apresentando o valor de B_{hf} relativamente abaixo do esperado, fato que sugere frações com pequenos tamanhos médios de partículas, provável substituição isomórfica e distorções na estrutura cristalina.

O ocre amarelo exibiu um espectro Mössbauer complexo a 298 K, sugerindo alguma relaxação superparamagnética, ao passo que o espectro correspondente a 110 K reflete uma estrutura magnética bem ordenada, consistente com duas populações de goethita (Figura 156).

Todas as quatro amostras de pigmentos minerais naturais foram submetidas à avaliação de magnetização de saturação e nenhuma tem magnetização espontânea mensurável, com valores experimentais comparáveis ao branco analítico.

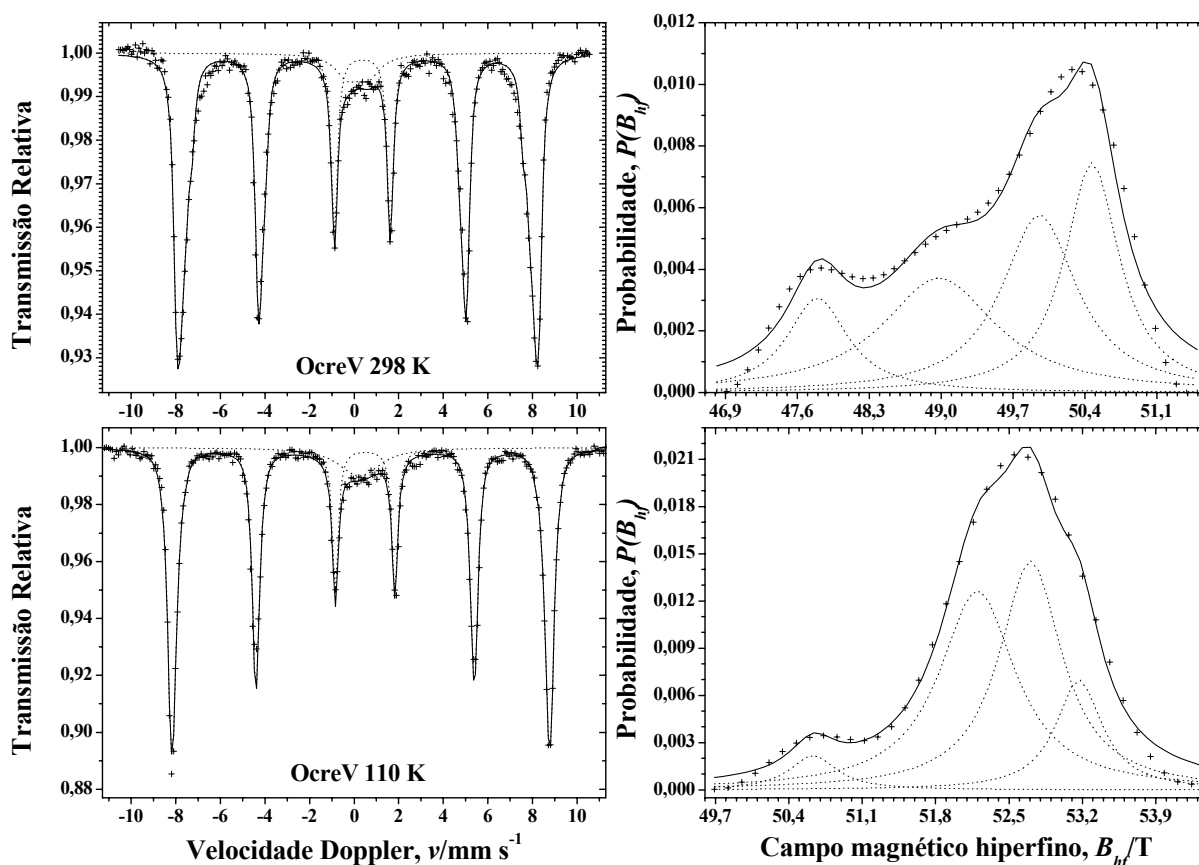


Figura 154 – Espectros Mössbauer da amostra OcreV nas temperaturas de 298 K e 110 K e perfis correspondentes de distribuição de campo magnético hiperfino.

Os espectros na região do infravermelho (Figura 157) exibiram bandas proeminentes em 472 e 532 cm^{-1} (OcreV) e 468 e 536 cm^{-1} (OcreNAP), além de sinais em 626 (OcreV) e 645 cm^{-1} (OcreNAP), que são assinaturas típicas de hematita.

A banda intensa em 798 cm^{-1} e a vibração em 914 cm^{-1} (OcreA) são devidas à goethita.

Os difratogramas de raios X do pó estão apresentados na Figura 158 e todas as fases mineralógicas foram identificadas por comparação dos reflexos cristalográficos com padrões de fichas JCPDS: hematita (JCPDS # 33-664), goethita (JCPDS # 29-713), quartzo (JCPDS # 46-1045), caulinita (JCPDS # 14-164), ilita (JCPDS # 26-911) e o sal $\text{KAl}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ (JCPDS # 47-1884).

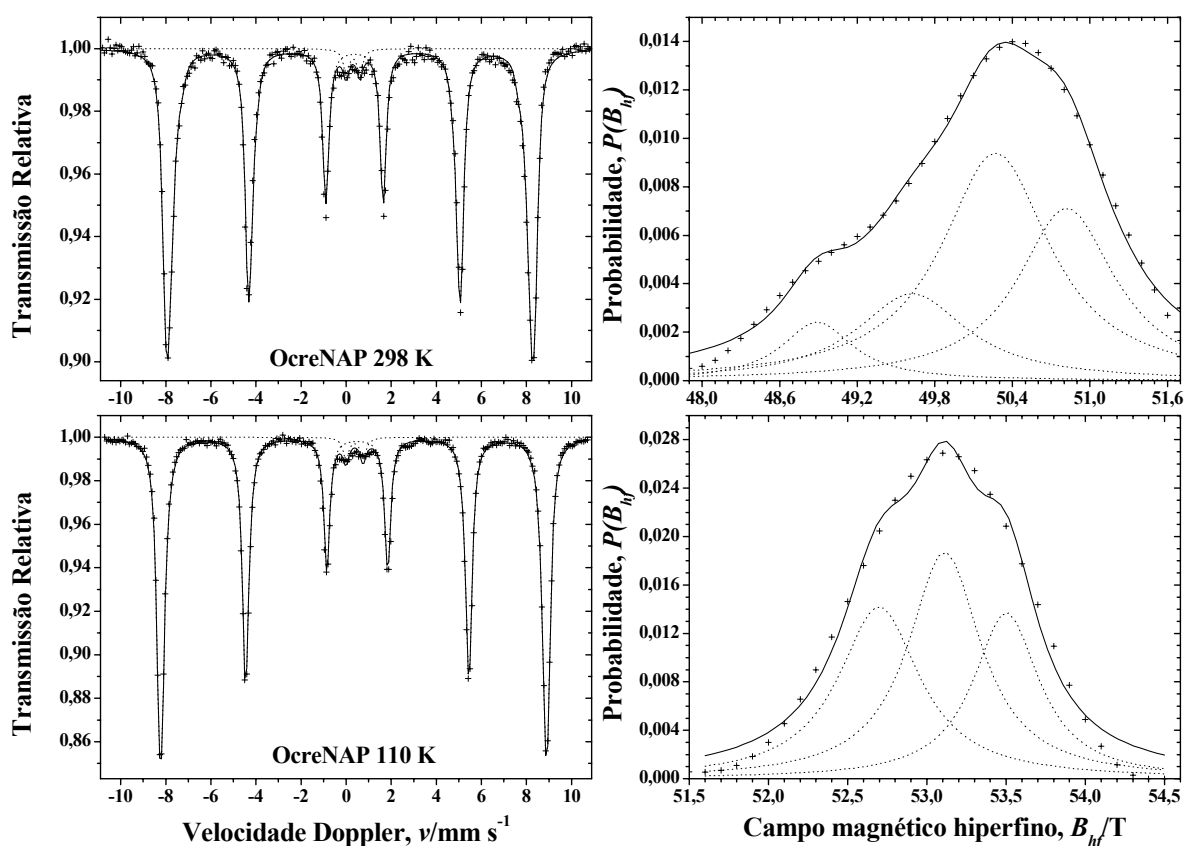


Figura 155 – Espectros Mössbauer da amostra OcreNAP nas temperaturas de 298 K e 110 K e perfis correspondentes de distribuição de campo magnético hiperfino.

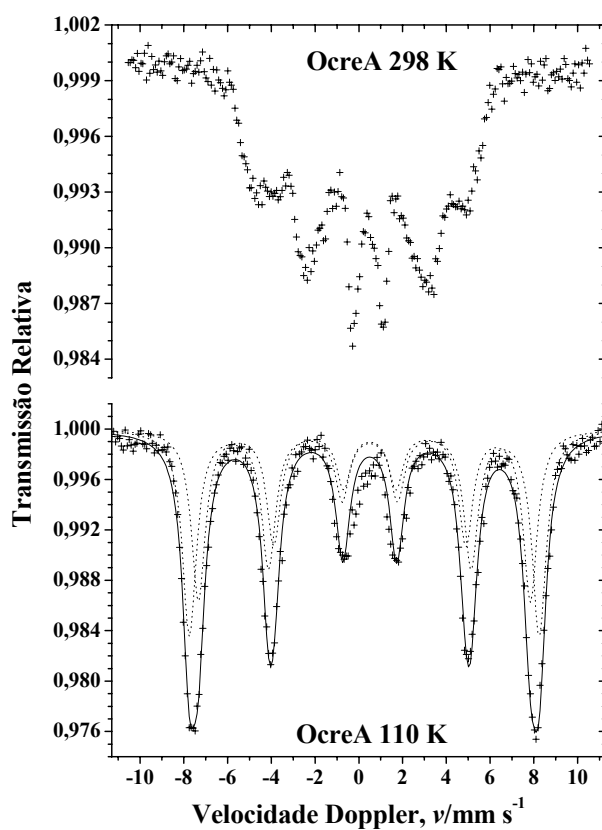


Figura 156 – Espectros Mössbauer da amostra OcreA nas temperaturas de 298 K e 110 K.

Tabela 31 – Parâmetros Mössbauer das amostras OcreV, OcreNAP e OcreA a 298 K e 110 K. Pigmentos minerais naturais, Piauí.

Amostra	T/K	Sítio do Fe	$\delta/\text{mm s}^{-1}$	$\varepsilon, \Delta/\text{mm s}^{-1}$	$\Gamma/\text{mm s}^{-1}$	B_{hf}/T ou $(B_{hf})_{max}/\text{T}$	AR/%
OcreV	298	Dist-Hematita	0,367(3)	-0,206(2)	0,31 ^(*)	47,79(6)	11,91(1)
			0,369(3)	-0,206(2)	0,31 ^(*)	49,0(2)	27,02(1)
			0,371(3)	-0,206(2)	0,31 ^(*)	50,0(1)	27,67(1)
			0,372(3)	-0,206(2)	0,31 ^(*)	50,47(6)	25,98(1)
		Fe ³⁺	0,26(4)	0,92(7)	1,3(1)		7,42(1)
	110	Dist-Hematita	0,47(1)	-0,191(2)	0,31 ^(*)	50,63(8)	4,01(1)
			0,48(1)	-0,191(2)	0,31 ^(*)	52,20(9)	37,55(1)
			0,48(1)	-0,191(2)	0,31 ^(*)	52,71(4)	35,80(1)
0,48(1)			-0,191(2)	0,31 ^(*)	53,17(7)	12,61(1)	
	Fe ³⁺	0,33(4)	0,6(3)	2,0(3)		10,03(1)	
OcreNAP	298	Dist-Hematita	0,381(6)	-0,196(2)	0,31 ^(*)	48,89(8)	7,36(1)
			0,379(6)	-0,196(2)	0,31 ^(*)	49,6(2)	16,89(1)
			0,378(6)	-0,196(2)	0,31 ^(*)	50,27(7)	43,55(2)
			0,377(6)	-0,196(2)	0,31 ^(*)	50,8(1)	29,67(1)
		Fe ³⁺	0,41(1)	0,61(2)	0,31 ^(*)		2,53(1)
	110	Dist-Hematita	0,482(6)	-0,163(1)	0,31 ^(*)	52,70(8)	32,76(1)
			0,485(6)	-0,163(1)	0,31 ^(*)	53,11(4)	38,86(2)
			0,488(6)	-0,163(1)	0,31 ^(*)	53,50(7)	25,73(1)
			Fe ³⁺	0,446(8)	0,76(1)	0,31 ^(*)	
OcreA	110	Goethita	0,462(9)	-0,25(5)	0,77(4)	47,0(1)	45(3)
		Goethita	0,461(5)	-0,253(9)	0,77(3)	49,6(1)	55(6)

δ = deslocamento isomérico relativo ao αFe ; ε = deslocamento quadrupolar; Δ = desdobramento quadrupolar; Γ = largura de linha a meia altura; B_{hf} = campo magnético hiperfino; $(B_{hf})_{max} = B_{hf}$ na probabilidade máxima no perfil do histograma da distribuição de campo magnético hiperfino; AR = área subspectral relativa. ^(*) parâmetro fixado durante o ajuste não-linear pelo método dos mínimos quadrados.

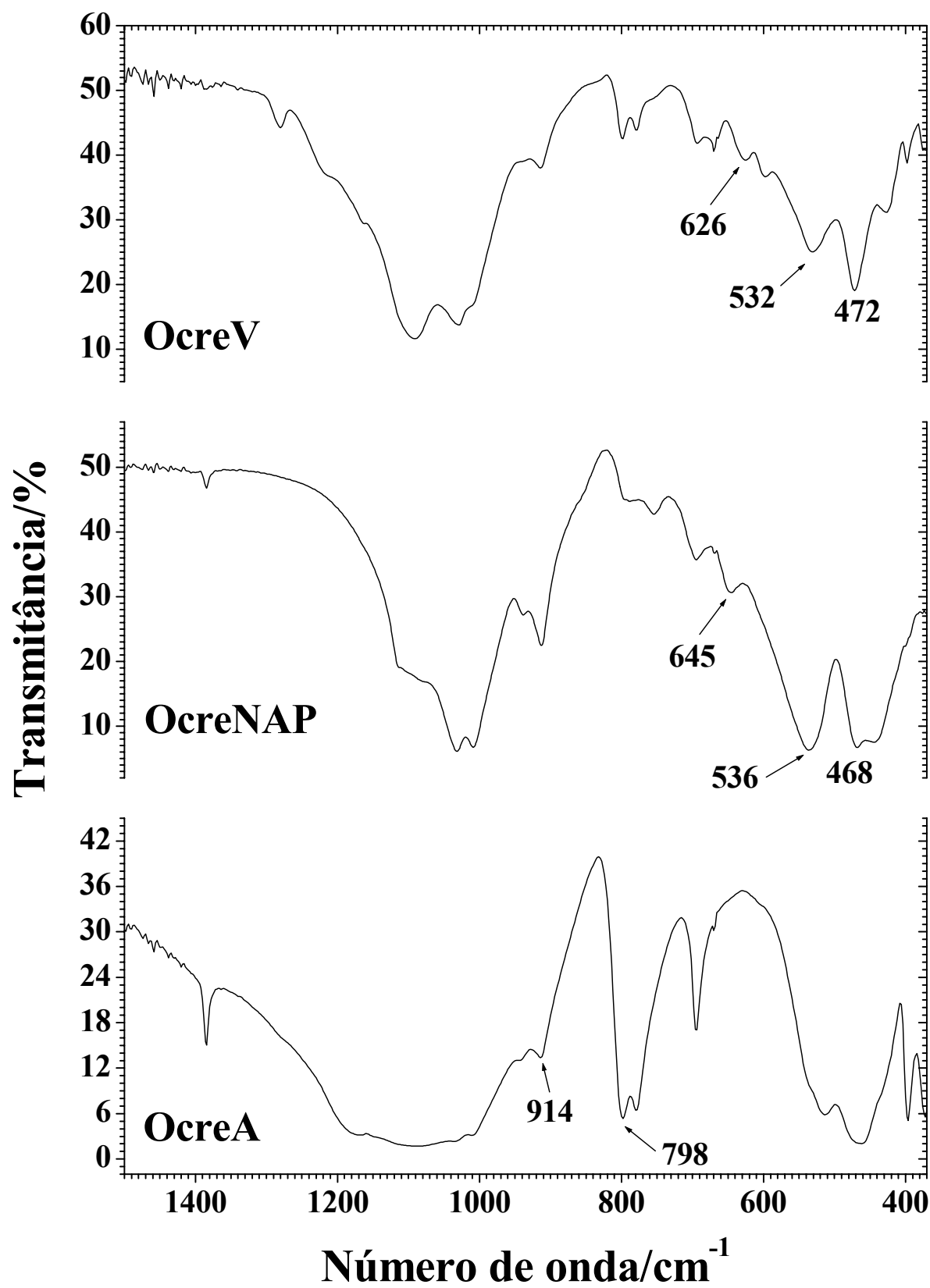


Figura 157 – Espectros na região do infravermelho das amostras OcreV, OcreNAP e OcreA. Pigmentos minerais naturais, Piauí.

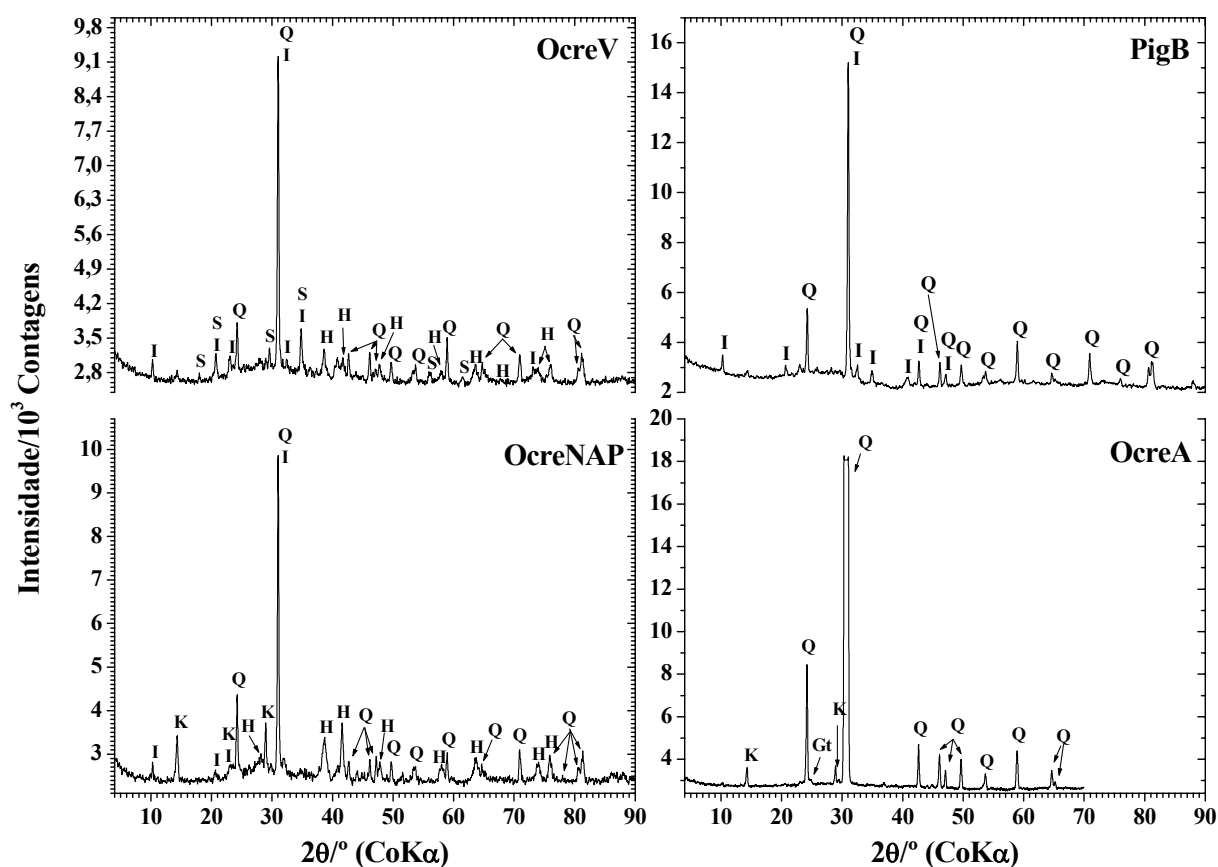


Figura 158 – Difratoformas de raios X do pó das amostras OcreV, PigB, OcreNAP e OcreA. Pigmentos minerais naturais, Piauí. H = hematita, $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$; Q = quartzo, SiO_2 ; K = caulinita, $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$; Gt = goethita, αFeOOH ; I = illita, $(\text{K}, \text{H}_3\text{O})\text{Al}_2\text{Si}_3\text{AlO}_{10}(\text{OH})_2$; S = $\text{KAl}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$.

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

O volume de amostras e de sítios arqueológicos abordados nesta Tese de Doutorado, além de sua ampla abrangência geográfica, faz com que este seja o primeiro trabalho realizado no Brasil que aplica um espectro tão amplo de técnicas analíticas na caracterização química e mineralógica de pinturas rupestres pré-históricas, pigmentos minerais naturais e eflorescências salinas. Foram analisados materiais arqueológicos oriundos dos estados do Piauí, Bahia e Ceará, além de amostras de dois sítios do Parque Nacional Perito Moreno, da Argentina.

Esta Tese reporta os primeiros resultados do uso inédito no Brasil de algumas técnicas analíticas, em especial na caracterização químico-mineralógica de pinturas rupestres pré-históricas, nomeadamente a espectroscopia Mössbauer de elétrons de conversão (CEMS) e a difração de raios X em incidência rasante (GIXRD). Aqui também são apresentados os primeiros resultados do uso da espectroscopia Mössbauer em geometria de transmissão na investigação de arte rupestre do Nordeste brasileiro.

Genericamente, pode-se considerar que algumas análises do material pigmentante foram prejudicadas pelo fato de os concentrados de pigmentos se alojarem nos poros existentes na superfície do suporte rochoso e pela freqüente recorrência de eflorescências salinas, sobrepondo as pinturas rupestres.

A espectroscopia Mössbauer foi de grande importância, pois permitiu a identificação inequívoca da hematita, como fase mineral responsável pela cor vermelha das pinturas rupestres, e da goethita, como o pigmento das pinturas amarelas. Esse é um fato relevante, uma vez que os poucos trabalhos disponíveis na literatura, em geral, utilizam técnicas que permitem apenas a verificação da constituição química elementar. Neste sentido, a espectroscopia Mössbauer mostrou-se como uma alternativa promissora, especialmente na análise de pinturas feitas à base de óxidos e oxidróxidos de ferro.

As medidas Mössbauer em geometria de retroespalhamento de elétrons de conversão (CEMS) são inegavelmente mais adequadas para a caracterização químico-mineralógica de pinturas rupestres, mas nos casos de sobreposição por eflorescências salinas, dependendo da espessura da camada de sais, o filme pictórico pode se tornar inacessível, de forma que o uso de um espectrômetro Mössbauer miniaturizado (usando retroespalhamento de radiação gama) eventualmente é favorecido. No entanto, dependendo da composição do substrato rochoso e

considerando o fator de diluição dos óxidos de ferro do filme pictórico, em relação ao suporte pétreo, a própria geometria de transmissão pode fornecer resultados muito satisfatórios.

A difração de raios X em incidência rasante (GIXRD) também se revelou uma excelente técnica para a análise de pinturas rupestres, pois permite a identificação simultânea tanto dos constituintes dos pigmentos pré-históricos quanto das eflorescências salinas.

As pinturas pretas são constituídas de carbono, presumivelmente de carvão vegetal, com exceção da amostra PCI-03, de pintura preta do abrigo Pedra do Cantagalo I, que se revelou como uma mistura de carbono e hematita.

A pintura cinza também possui carbono em sua constituição, misturado com silicatos ricos em alumínio.

A identificação de goethita, associada a resíduos de pigmento amarelo, e de hematita, associada a manchas de pigmento avermelhado, em um moedor do abrigo Pedra do Cantagalo I, é um forte indicativo de que os pigmentos eram preparados, previamente à elaboração das pinturas rupestres. Essa suposição é reforçada pela diferença no teor de ferro, expresso como Fe_2O_3 , entre os pigmentos minerais naturais recolhidos das jazidas e os que foram preparados pelos homens pré-históricos: nas jazidas, o ocre vermelho apresenta entre 19 e 29 massa% (OcreV e OcreNAP, respectivamente), enquanto o ocre vermelho preparado para a realização das pinturas rupestres possui mais de 71 massa% (PCI-20 e TAC-ocre).

Todos os indícios experimentais, sobretudo as medidas Mössbauer que originaram sextetos com relativos baixos valores de campos magnéticos hiperfinos (em relação aos valores característicos, para hematita), apontam que as pinturas rupestres feitas com hematita e/ou goethita possuem diferentes populações de óxidos de ferro, algumas possivelmente marcadas pelo pequeno tamanho médio de partículas, elevada substituição isomórfica do ferro, na rede cristalina, por cátions, como o alumínio, por exemplo, levando a uma baixa cristalinidade.

Medidas em diferentes temperaturas demonstraram, de forma geral, espectros Mössbauer com anatomia mais definida com o abaixamento da temperatura, refletindo uma estrutura magnética bem ordenada. Igualmente, observou-se a diminuição do duplete central, muito embora, em quase todos os casos, o duplete não tenha desaparecido integralmente. Tomando os resultados experimentais globais, pode-se sugerir que parte do sinal atribuído ao duplete central seja oriunda de óxidos ou oxidróxidos de ferro e que parte seja originária, possivelmente, de ferro preso em estruturas de silicatos.

A microanálise por espectroscopia de energia dispersiva, de forma geral, sugeriu que os óxidos de ferro nas pinturas rupestres estão misturados com um pouco de argilominerais,

aspecto corroborado pelas análises dos pigmentos minerais naturais, tanto os coletados diretamente das jazidas quanto os que foram preparados por grupos humanos pré-históricos. Algumas medidas foram prejudicadas pela interferência da matriz rochosa e pelo fato, como já reportado, de os concentrados de pigmentos se encontrarem depositados nas pequenas depressões na superfície dos suportes pétreos, de forma a impedir que os raios X atingissem o detector. Isso é resultante do pequeno tamanho das amostras, fato que impede o preparo mais apropriado das mesmas, para as microanálises. Os fragmentos minúsculos coletados devem ser úteis para análises com diferentes técnicas e necessitam ser preservados, para análises futuras, com técnicas mais sensíveis, enquanto as medidas *in situ* ainda não são possíveis.

Genericamente os pigmentos minerais naturais são constituídos por: vermelhos (hematita, quartzo, caulinita, ilita e $\text{KAl}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$); amarelo (goethita, quartzo e caulinita), branco (ilita e quartzo).

Muitas eflorescências salinas contêm essencialmente e/ou possuem agregados materiais de baixa cristalinidade ou incorporam cristalitos de silicatos da matriz rochosa, dificultando o processo de caracterização. Ainda assim, a difratometria de raios X revelou-se como uma eficiente técnica analítica na investigação desses depósitos salinos. Complementarmente, a microanálise, primordialmente, usando espectroscopia de energia dispersiva, mostrou-se uma estratégia eficiente, sobretudo com a obtenção de mapas químicos, para verificação da associação entre os elementos químicos constituintes. Especificamente neste trabalho, foram identificadas as espécies: chabazita, $\text{Ca}_2\text{Al}_4\text{Si}_8\text{O}_{24} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$; partheita, $\text{Ca}_2\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{15}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; taranakita, $\text{H}_6\text{K}_3\text{Al}_5(\text{PO}_4)_8 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$; newberita, $\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$; caulinita, $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$; brushita, $\text{CaPO}_3(\text{OH}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; gipsita, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; $\text{KAl}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$; $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$; $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{KHSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ e $5\text{ZnO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{ZnSO}_4 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$.

Sobre a preparação dos pigmentos minerais naturais na pré-história, aspecto já abordado por Lage (1990, 1996), por analogia, a inspeção *in loco*, feita na rotina dos índios Tremembé (da comunidade Varjota, município de Almofala, Ceará), é bem esclarecedora e sugere que a tradição oral pode ter conseguido preservar parte da tecnologia antiga. Resumidamente, Marques e Lage (2008) relatam que as índias Tremembé preparam os pigmentos minerais utilizados, atualmente, em pinturas murais (realizadas nas paredes de suas casas): feita a coleta, os pigmentos são depositados separadamente, dependendo de cada cor específica, em bacias, nas quais água é acrescentada. O processo de destorroamento é feito com as próprias mãos. Após a decantação, o sobrenadante é descartado e mais água é acrescentada, para a repetição de todo o processo. Numa etapa seguinte, o material é filtrado

em um tecido, de algodão, fino e ralo. Os minerais de pequena granulometria que passam pelo tecido, denominado, pelas índias, de “goma”, é semelhante a uma pasta fina. Finalmente o material obtido é submetido a uma última fase de decantação e a pasta final pode ser acondicionada em potes e usada em seguida. Essa última retirada de sobrenadante se faz diretamente derramando a água no chão. Esse é o processo de preparo dos pigmentos ocre vermelho e ocre amarelo.

7 PERSPECTIVAS FUTURAS

A caracterização química e mineralógica de materiais arqueológicos é um desafio de múltiplas dificuldades experimentais, especialmente em decorrência da complexa composição química e das pequenas quantidades das amostras (sobretudo no caso das pinturas rupestres), disponíveis para as análises, no laboratório. O surgimento paulatino de equipamentos portáteis, passíveis de medidas *in situ*, pode desenhar uma nova face da Arqueometria no Brasil. Três espectrômetros de fluorescência de raios X por dispersão de energia (EDXRF)⁴, um microscópio Raman⁵, e um espectrômetro Mössbauer miniaturizado (MIMOS; retroespalhamento de radiação gama)⁶, são cinco exemplos reais.

O papel da química é de grande importância nesse processo, pois novas metodologias são necessárias e urgentes e nem mesmo na atual etapa, de uso de equipamentos de bancada, há protocolos experimentais voltados especificamente para a análise de materiais de herança cultural, como os vestígios e registros arqueológicos pré-históricos. Portanto, é um nicho de atuação fascinante, que os profissionais da química têm tido pequena participação mais efetiva, ligado de forma direta ao passado antigo do povo brasileiro e ao surgimento de suas primeiras tecnologias.

⁴ Pertencentes a: Laboratório de Física Nuclear Aplicada (da Universidade Estadual de Londrina; APPOLONI; PARREIRA, 2007; APPOLONI *et al.*, 2010); Pós-Graduação em Engenharia (da Universidade Federal do Rio de Janeiro; CALZA, 2007); e Universidade Federal de Pernambuco.

⁵ Em operação no Laboratório de Física Nuclear Aplicada (da Universidade Estadual de Londrina).

⁶ Previsto para começar a operar a partir do primeiro semestre de 2012 (pertencente ao Laboratório de Arqueometria da Universidade Federal do Piauí).

REFERÊNCIAS

- ALVES, T. L. **Os constituintes químico-mineralógicos de pigmentos de sítios de Pedro II**. 2010. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal do Piauí, Teresina, 2010.
- APPOLONI, C. R.; LOPES, F.; MELQUIADES, F. L.; PARELLADA, C. I. *In situ* pigments study of rock art at Jaguariaíva 1 archaeological site (Paraná, Brazil) by portable energy dispersive X-ray fluorescence (EDXRF). **Fundamentos**, v. 1, n. 9, p. 555-562, 2010.
- APPOLONI, C. R.; PARREIRA, P. S. Doze anos de atividades em arte e arqueometria no Laboratório de Física Nuclear Aplicada da Universidade Estadual de Londrina. **Revista Brasileira de Arqueometria, Restauração e Conservação**, v. 1, n. 6, p. 301-304, 2007.
- ARARIPE, T. A. Cidades petrificadas e inscrições lapidares no Brazil. Memoria lida perante o Instituto Istorico e Geografico Brasileiro em sessão de 9 de dezembro de 1886. **Revista Trimensal do Instituto Historico e Geographico Brasileiro**, tomo L, parte primeira, p. 213-294, 1887.
- ASFORA, V. K.; SULLASI, H.; CISNEIROS, D.; PESSIS, A.-M.; KHOURY, H. J.; GUIDON, N. Análises de pigmentos de pinturas rupestres localizadas em sítios do Parque Nacional Serra da Capivara. In: ENCONTRO REGIONAL NORDESTE DA SOCIEDADE DE ARQUEOLOGIA BRASILEIRA, 1., 2010, Recife. **Livro de Resumos...** Recife: Sociedade de Arqueologia Brasileira, 2010. p. 55-56.
- BACCAN, N.; ALEIXO, L. M.; STEIN, E.; GODINHO, O. E. S. **Introdução à semimicroanálise qualitativa**. 4. ed. Campinas: Editora da Unicamp, 1990.
- BINTLIFF, J. (Ed.). **A Companion to Archaeology**. Oxford: Blackwell Publishing Ltd, 2004, 2006.
- BONA, I. A. T.; SARKIS, J. E. S.; SALVADOR, V. L. R.; SOARES, A. L. R.; KLAMT, S. C. Análise arqueométrica de cerâmica tupiguarani da região central do estado do Rio Grande do Sul, Brasil, usando fluorescência de raios X por dispersão de energia (EDXRF). **Química Nova**, v. 30, n. 4, p. 785-790, 2007.
- BRANNER, J. C. Inscrições em rochedos do Brasil. Relato de 1876. **Revista do Instituto Archeologico e Geographico Pernambucano**, n. 60, p. 249-261, 1903.
- BRUNET, J.; VIDAL, P.; VOUVÉ, J. **Conservation de l'art rupestre**. Études et documents sur le patrimoine culturel, n. 7. Paris: Unesco, 1985.
- CALZA, C. F. **Desenvolvimento de sistema portátil de fluorescência de raios X com aplicações em arqueometria**. 2007. Tese (Doutorado em Ciências em Engenharia Nuclear) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2007.
- CARVALHO, F. C. Transcrição do relato das inscrições rupestres que Feliciano Coelho de Carvalho visitou aos 29 dias do mês de dezembro do ano de 1598, das quais desenhou alguns grafismos. In: BRANDÃO, A. F. **Diálogos das Grandezas do Brasil**. Salvador: Progresso, 1956.

CASTELLO BRANCO, H. D. O. **Contribuição à conservação de arte rupestre pré-histórica no Abrigo Norte do Janelão, Vale do Peruaçu, MG**: análise de materiais das pinturas e das degradações. 2001. Dissertação (Mestrado em Artes Visuais) – Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2001.

CAVALCANTE, L. C. D. **Arqueoquímica aplicada ao estudo de pigmentos, depósitos de alteração e paleossedimentos do Piauí**. 2008. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal do Piauí, Teresina, 2008.

CAVALCANTE, L. C. D.; ABREU, R. R. S.; LAGE, M. C. S. M.; FABRIS, J. D.; PINTO, C. O. B. M. Eflorescências salinas na Toca do Boqueirão da Pedra Furada e Toca do Fundo do Baixão da Pedra Furada. **Canindé** – Revista do Museu de Arqueologia de Xingó, n. 10, p. 239-249, 2007.

CAVALCANTE, L. C. D.; LAGE, M. C. S. M.; FABRIS, J. D. Análise química de pigmento vermelho em osso humano. **Química Nova**, v. 31, n. 5, p. 1117-1120, 2008.

CAVALCANTE, L. C. D.; LAGE, M. C. S. M.; NASCIMENTO, A. C. B. C.; CHIARA, V. Estudo de pigmento em osso humano do Sítio Morro dos Ossos, Piauí. **Mneme** – Revista de Humanidades, v. 7, n. 18, p. 534-551, 2005.

CAVALCANTE, L. C. D.; RODRIGUES, A. A. Arte rupestre e problemas de conservação da Pedra do Cantagalo I. **International Journal of South American Archaeology**, n. 7, p. 15-21, 2010.

COEY, J. M. D.; CUGAT, O.; MCCAULEY, J.; FABRIS, J. D. A portable soil magnetometer. **Revista de Física Aplicada e Instrumentação**, v. 7, n. 1, p. 25-30, 1992.

CORNELL, R. M.; SCHWERTMANN, U. **The iron oxides**: structure, properties, reactions, occurrences and uses. 2nd ed. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2003.

COSTA, G. M.; CRUZ SOUZA, L. A.; JESUS FILHO, M. F. Mössbauer study of rock paintings from Minas Gerais (Brazil). **Hyperfine Interactions**, v. 67, p. 459-462, 1991.

DANTAS, J. A. **Indícios de uma civilização antiquíssima**. Povoação de Carnaúba [Acari], 1924-7. (cópia xerográfica do original existente no Arquivo do Instituto Histórico e Geográfico Paraibano, João Pessoa).

DEACON, J. Rock art conservation and tourism. **Journal of Archaeological Method and Theory**, v. 13, n. 4, p. 379-399, 2006.

DEBRET, J. B. **Voyage Pittoresque et Historique au Brésil**, ou Séjour d'un artiste français au Brésil, depuis 1816 jusque'en 1831 inclusivement. Paris, 1834.

ETCHEVARNE, C. **Escrito na pedra**: cor, forma e movimento nos grafismos rupestres da Bahia. Rio de Janeiro: Odebrecht, 2007.

FARIA, D. L. A.; LOPES, F. N.; CRUZ SOUZA, L. A.; CASTELLO BRANCO, H. D. O. Análise de pinturas rupestres do Abrigo do Janelão (Minas Gerais) por microscopia Raman. **Química Nova**, v. 34, n. 8, p. 1358-1364, 2011.

FAURE, M.; GUÉRIN, C.; LUZ, M. F. Les parures des sépultures préhistoriques de l'abri-sous-roche d'Enoque (Parc National Serra das Confusões, Piauí, Brésil). **Anthropozoologica**, v. 46, n. 1, p. 27-45, 2011.

FAURE, M.; GUÉRIN, C.; PARENTI, F. Découverte d'une mégafaune holocène à la Toca do Serrote do Artur (aire archéologique de São Raimundo Nonato, Piauí, Brésil). **Comptes Rendus de l'Académie des Sciences de Paris**, v. 329, p. 443-448, 1999.

FELICÍSSIMO, M. P.; PEIXOTO, J. L.; PIREAUX, J.-J.; DEMORTIER, G.; RODRIGUES-FILHO, U. P. Estudos arqueométricos de cerâmicas indígenas pré-coloniais das lagoas do Castelo e Vermelha, localizadas no Pantanal Sul-Mato-Grossense. **Canindé**, n. 4, 325-368, 2004.

FIGUEIREDO, D.; PUCCIONI, S. (Org.). **Consolidação estrutural da Toca da Entrada do Pajauí: diagnóstico e proposta de intervenção**. Teresina: IPHAN, 2006.

FONTES, L. M. **Caracterização espectroscópica de ocre, pinturas rupestres e depósitos salinos de sítios pernambucanos**. 2010. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal do Piauí, Teresina, 2010.

GUÉRIN, C.; CURVELLO, M. A.; FAURE, M.; HUGUENEY, M.; MOURER-CHAUVIRE, C. The Pleistocene fauna of Piauí (Northeastern Brazil): Palaeoecological and biochronological implications. **Fundamentos**, v. 1, n. 1, p. 55-103, 1996.

GUÉRIN, C.; FAURE, M. Les Cervidae (Mammalia, Artiodactyla) du Pléistocène supérieur-Holocène ancien de la région du Parc National Serra da Capivara (Piauí, Brésil). **Geobios**, v. 42, p. 169-195, 2009.

GUÉRIN, C.; FAURE, M. *Macrauchenia patachonica* Owen (Mammalia, Litopterna) de la région de São Raimundo Nonato (Piauí, Nordeste brésilien) et la diversité des Macraucheniiidae pléistocènes. **Geobios**, v. 37, p. 516-535, 2004a.

GUÉRIN, C.; FAURE, M. *Palaeolama (Hemiauchenia) niedae* nov.sp., nouveau Camelidae du Nordeste brésilien et sa place parmi les Lamini d'Amérique du Sud. **Geobios**, v. 32, n. 4, p. 629-659, 1999.

GUÉRIN, C.; FAURE, M. *Scelidodon piauiense* nov. sp., nouveau Mylodontidae Scelidotheriinae (Mammalia, Xenarthra) du Quaternaire de la région du parc national Serra da Capivara (Piauí, Brésil). **Comptes Rendus Palevol**, v. 3, p. 35-42, 2004b.

GUIDON, N. A arte pré-histórica da área arqueológica de São Raimundo Nonato: síntese de dez anos de pesquisas. **Clio – Revista do Curso de Mestrado em História da Universidade Federal de Pernambuco**, n. 7, p. 3-80, 1985.

GUIDON, N. **L'art rupestre du Piauí dans le contexte sud-américain**. Une première proposition concernant méthodes et terminologie. 1984. Tese (Doctorat d'Etat ès Lettres et Sciences Humaines) – Université de Paris I, Paris, 1984.

GUIDON, N. Pedra Furada: uma revisão. Pedra Furada: une mise au point. Pedra Furada: a revision. **Fundamentos**, n. 7, p. 379-403, 2008.

GUIDON, N.; BUCO, C. A.; IGNÁCIO, E. Toca do Pinga da Escada - nota prévia. **Fundamentos**, v. 1, n. 6, p. 40-51, 2007.

GUIDON, N.; DELIBRIAS, G. Carbon-14 dates point to man in the Americas 32,000 years ago. **Nature**, v. 321, p. 769-771, 1986.

GUIDON, N.; GUÉRIN, C.; FAURE, M.; FELICE, G. D.; BUCO, C.; IGNÁCIO, E. Toca das Moendas, Piauí-Brasil: primeiros resultados das escavações arqueológicas. **Fundamentos**, n. 8, p. 70-85, 2009.

GUIDON, N.; LUZ, M. F. Sepultamentos na Toca do Enoque (Serra das Confusões-Piauí). **Fundamentos**, n. 8, p. 115-123, 2009.

GUIDON, N.; PESSIS, A.-M. Recent discoveries on the Holocene levels of Sítio do Meio rock-shelter, Piauí Brasil. **Clio – Série Arqueológica**, v. 1, n. 9, p. 77-80, 1993.

GUIDON, N.; PESSIS, A.-M.; MARTIN, G. Pesquisas arqueológicas na região do Parque Nacional Serra da Capivara e seu entorno (Piauí – 1998 – 2008). **Fundamentos**, n. 8, p. 1-61, 2009.

GUIDON, N.; PESSIS, A.-M.; PARENTI, F.; GUÉRIN, C.; PEYRE, E.; SANTOS, G. M. Pedra Furada, Brazil: paleoindians, paintings, and paradoxes. **Athena Review**, v. 3, n. 2, p. 42-52, 2002.

HUBBE, M.; NEVES, W. A.; AMARAL, H. L.; GUIDON, N. Brief communication: ‘‘Zuzu’’ strikes again - morphological affinities of the early Holocene human skeleton from Toca dos Coqueiros, Piauí, Brazil. **American Journal of Physical Anthropology**, v. 134, p. 285-291, 2007.

IBIAPINA, M. S. **A Toca do Joel**: um exemplo de aplicação da química na conservação e preservação de um sítio arqueológico. 2007. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal do Piauí, Teresina, 2007.

JCPDS – Joint Committee on Powder Diffraction Standards. **Mineral Powder Diffraction Files Data Book**. Pennsylvania: Swarthmore, 1980.

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

KLINGELHÖFER, G.; COSTA, G. M.; PROUS, A.; BERNHARDT, B. In-situ Mössbauer spectroscopy of rock paintings from Minas Gerais (Brazil). In: INTERNATIONAL

CONFERENCE ON THE APPLICATIONS OF THE MÖSSBAUER EFFECT, 1999, Garmisch-Partenkirchen. **Programme and Abstracts...** Garmisch-Partenkirchen, 1999. p. T6/7.

KLINGELHÖFER, G.; COSTA, G. M.; PROUS, A.; BERNHARDT, B. Rock paintings from Minas Gerais, Brasil, investigated by in-situ Mössbauer spectroscopy. **Hyperfine Interactions C**, v. 5, p. 423-426, 2002.

LAGE, M. C. S. M. Análise química de pigmentos de arte rupestre do sudeste do Piauí. **Revista de Geologia**, v. 9, p. 83-96, 1996.

LAGE, M. C. S. M. Dating of the prehistoric paintings of the archaeological area of the Serra da Capivara National Park. In: STRECKER, M.; BAHN, P. (Org.). **Dating and the earliest known rock art**. Oxford: Oxbow Books, 1999. p. 49-52.

LAGE, M. C. S. M. **Etude archéométrique de l'art rupestre du sud-est du Piauí – Brésil**. 1990. Tese (Doctorat Art et Archéologie) – Université de Paris I, Paris, 1990.

LAGE, M. C. S. M.; BORGES, J. F. A conservação de sítios de arte rupestre e a necessidade de profissionais especializados – um exemplo de formação de especialistas. **ComCiência**, n. 47, sem paginação, 2003a. Disponível em: <<http://www.comciencia.br/reportagens/framereport.htm>>. Acesso em: 20 nov. 2011.

LAGE, M. C. S. M.; BORGES, J. F. A teoria da conservação e as intervenções no Sítio do Boqueirão da Pedra Furada, Parque Nacional Serra da Capivara - PI. **Clio Arqueológica**, v. 1, n. 16, p. 33-47 2003b.

LAGE, M. C. S. M.; BORGES, J. F. ROCHA JÚNIOR, S. Sítios de registros rupestres: monitoramento e conservação. **Mneme – Revista de Humanidades**, v. 6, n. 13, p. 1-24, dez. de 2004/jan. de 2005.

LAGE, M. C. S. M.; CAVALCANTE, L. C. D.; GONÇALVES, A. S. Intervenção de conservação no Sítio Pequeno, Parque Nacional de Sete Cidades, Piauí – Brasil. **Fundamentos**, v. 1, n. 6, p. 115-124, 2007.

LAGE, M. C. S. M.; SANTOS, J. C.; NASCIMENTO, A. C. B. C. Recuperação de um sítio de arte rupestre: Arco do Covão, Caxingó - PI. In: REUNIÃO CIENTÍFICA DA SOCIEDADE DE ARQUEOLOGIA BRASILEIRA, 10., 1999, Recife. **Resumos das comunicações...** Recife: Sociedade de Arqueologia Brasileira, 1999. p. 171.

LESSA, A.; GUIDON, N. Osteobiographic analysis of skeleton I, Sítio Toca dos Coqueiros, Serra da Capivara National Park, Brazil, 11,060 BP: First results. **American Journal of Physical Anthropology**, v. 118, n. 2, p. 99-110, 2002.

LIMAVERDE, R. **Os registros rupestres da Chapada do Araripe, Ceará-Brasil**. 2006. Dissertação (Mestrado em Arqueologia) – Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2006.

LOPES, F. N. **Espectroscopia Raman aplicada ao estudo de pigmentos em bens culturais: I – pinturas rupestres**. 2005. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade de São Paulo, São Paulo, 2005.

MARQUES, M. **Grafismos rupestres da região do sertão central do Ceará: análise técnica e estado de conservação**. 2002. Dissertação (Mestrado em História) – Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2002.

MARSHALL, L.-J. R.; WILLIAMS, J. R.; ALMOND, M. J.; ATKINSON, S. D. M.; COOK, S. R.; MATTHEWS, W.; MORTIMORE, J. L. Analysis of ochres from Clearwell Caves: the role of particle size in determining colour. **Spectrochimica Acta Part A**, v. 61, p. 233-241, 2005.

MARTIN, G. **Pré-história do Nordeste do Brasil**. 5. ed. Recife: Ed. Universitária da UFPE, 2008.

MAYOR, J. S. Diário da Jornada que o Padre João de Sotto Mayor fez ao Pacajá em 1656. **Revista do Instituto Historico e Geographico Brasileiro**, tomo LXXVII, parte II, p. 157-179, 1914.

MORTIMORE, J. L.; MARSHALL, L.-J. R.; ALMOND, M. J.; HOLLINS, P.; MATTHEWS, W. Analysis of red and yellow ochre samples from Clearwell Caves and Çatalhöyük by vibrational spectroscopy and other techniques. **Spectrochimica Acta Part A**, v. 60, p. 1179-1188, 2004.

MUNSELL Color. **Munsell soil color charts**. Baltimore: Macbeth Division of Kollmorgen Corporation, 1975.

PARENTI, F. Questions about the upper Pleistocene prehistory in Northeastern Brazil: Pedra Furada Rock Shelter in its regional context. **Fundamentos**, v. 1, n. 1, p. 15-53, 1996.

PESSIS, A.-M. **Imagens da pré-história**: Parque Nacional Serra da Capivara. São Paulo: FUMDHAM/Petrobrás, 2003.

PESSIS, A.-M. **L'art rupestre préhistorique**: Premiers registres de la mise en scène. 1987. Tese (Doctorat d'Etat és Lettres et Sciences Humaines) – Université de Paris X, Paris, 1987.

PESSIS, A.-M.; GUIDON, N. Dating rock art paintings in Serra de Capivara National Park - combined archaeometric techniques. **Adoranten**, n. 1, p. 49-59, 2009.

PEYRE, E.; GUÉRIN, C.; GUIDON, N.; COPPENS, Y. Des restes humains pléistocènes dans la grotte du Garrincho, Piauí, Brésil. **Comptes Rendus de l'Académie des Sciences de Paris**, v. 327, p. 335-360, 1998.

PEYRE, E.; GRANAT, J.; GUIDON, N. Dentes e crânios humanos fósseis do Garrincho (Brasil) e o povoamento antigo da América. **Fundamentos**, n. 8, p. 62-69, 2009.

PINHEIRO, L. M. M.; CRUZ SOUZA, L. A. YOSHIDA, M. I. Oxalato de cálcio em sítios arqueológicos: estudo de casos em abrigos no Parque Nacional Cavernas do Peruaçu

(municípios de Januária e de Itacarambi – MG). **Revista Brasileira de Arqueometria, Restauração e Conservação**, v.1, n.5, p. 242-245, 2007.

PINHEIRO, L. M. M.; YOSHIDA, M. I.; CRUZ SOUZA, L. A. Caracterização de crostas de origem biológica em sítios arqueológicos no Vale do Rio Peruaçu – MG. **Revista de História da Arte e Arqueologia**, n. 14, p. 123-132, 2010.

PIVETTA, M. Arte rupestre no semiárido. Primeiras escavações na Serra das Confusões revelam um padrão singular de pinturas pré-históricas. **Pesquisa FAPESP**, edição 159, 2009.

POLLARD, A. M.; BATT, C. M.; STERN B.; YOUNG S. M. M. (Ed.). **Analytical chemistry in archaeology**. Cambridge: Cambridge University Press, 2007.

RAMOS, A. C. P. T. **O sítio pré-histórico rupestre Pedra do Alexandre em Carnaúba dos Dantas, RN**: estudo dos pigmentos. 1995. Dissertação (Mestrado em História) – Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 1995.

SANTOS, G. M.; BIRD, M. I.; PARENTI, F.; FIFIELD, L. K.; GUIDON, N.; HAUSLADEN, P. A. A revised chronology of the lowest occupation layer of Pedra Furada Rock Shelter, Piauí, Brazil: the Pleistocene peopling of the Americas. **Quaternary Science Reviews**, v. 22, p. 2303-2310, 2003.

SANTOS, J. O.; MUNITA, C. S.; VALÉRIO, M. E. G.; VERGNE, C. Arqueoestatística aplicada ao estudo composicional de cerâmicas arqueológicas. **Canindé**, n. 9, p. 59-88, 2007.

SANTOS, L. M. **Análise químico-mineralógica de pinturas rupestres do sítio Salão dos Índios (Piauí-Brasil)**. 2010. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal do Piauí, Teresina, 2010.

SCOTT, D. A.; MEYERS, P. (Ed.). **Archaeometry of pre-columbian sites and artifacts**. Los Angeles: UCLA Institute of Archaeology, Getty Conservation Institute, 1992.

SILVA, D. C. **Similaridades e diferenças nas pinturas rupestres pré-históricas de contorno aberto no Parque Nacional Serra da Capivara – PI**. 2008. Tese (Doutorado em Arqueologia) – Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2008.

SKOOG, D. A.; WEST, D. M.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. **Fundamentos de Química analítica**. Campinas: Pioneira Thomson Learning, 2006.

SOUSA, E. M. **Parque Nacional de Sete Cidades – Piauí – Brasil**: exame e análise química de pigmentos pré-históricos. 2002. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal do Piauí, Teresina, 2002.

SOUSA, V.; PEREIRA, F. D.; BRITO, J. Rebocos tradicionais: principais causas de degradação. **Engenharia Civil**, n. 23, p. 5-18, 2005.

SOUZA, M. C. P. **Caracterização químico-mineralógica de pigmentos de arte rupestre pré-histórica dos sítios Pedra Furada dos Picos e Letreiro do Ninho do Urubu**. 2009. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal do Piauí, Teresina, 2009.

TITE, M. S. Archaeometry – an overview. In: Proceedings of the International School of Physics Enrico Fermi. **Course CLIV Physics Methods in Archaeometry**. Bologna: Società Italiana di Fisica, 2004. p. 347-356.

TORRES, M. A. Arte rupestre en la cordillera patagonica Argentina. **ArqueoWeb** – Revista sobre Arqueología en Internet, v. 2, n. 1, 2000.

TOYOTA, R. G.; MUNITA, C. S.; NEVES, E. G.; DEMARTINI, C. C. Estudo do efeito do tempero na cerâmica Marajoara. **Canindé**, n. 11, p. 55-64, 2008.

VALLADAS, H.; MERCIER, N.; MICHAB, M.; JORON, J. L.; REYSS, J. L.; GUIDON, N. TL age-estimates of burnt quartz pebbles from the Toca do Boqueirão da Pedra Furada (Piauí, Northeastern Brazil). **Quaternary Science Reviews**, v. 22, p. 1257-1263, 2003.

VALLS, M. P. **Similaridades e diferenças indicativas de identidade e evolução cultural no estilo Serra Branca de pinturas rupestres do Parque Nacional Serra da Capivara, Piauí – Brasil**. 2007. Dissertação (Mestrado em Arqueologia) – Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2007.

WAGNER, F. E.; KYEK, A. Mössbauer spectroscopy in archaeology: introduction and experimental considerations. **Hyperfine Interactions**, v. 154, p. 5-33, 2004.

WATANABE, S.; AYTA, W. E. F.; HAMAGUCHI, H.; GUIDON, N.; LA SALVIA, E. S.; MARANCA, S.; BAFFA FILHO, O. Some evidence of a date of first humans to arrive in Brazil. **Journal of Archaeological Science**, v. 30, p. 351-354, 2003.

APÊNDICE A – Relação de publicações de dados deste trabalho

São listadas, aqui, as referências dos trabalhos publicados, que reportam resultados experimentais e/ou de campo oriundos desta Tese. É cabível ressaltar que tais resultados estão sendo bem recebidos pela comunidade científica, uma vez que dois artigos foram escolhidos para estampar a capa dos periódicos **International Journal of South American Archaeology** (n. 3, 2008) e **Química Nova** (v. 34, n. 2, 2011), respectivamente.

Os artigos completos podem ser consultados no ANEXO A.

A.1 – Artigos publicados

1. ALVES, T. L.; BRITO, M. A. M. L.; LAGE, M. C. S. M.; CAVALCANTE, L. C. D.; FABRIS, J. D. Pigmentos de pinturas rupestres pré-históricas do sítio Letreiro do Quinto, Pedro II, Piauí, Brasil. **Química Nova**, v. 34, n. 2, p. 181-185, 2011.
2. CAVALCANTE, L. C. D. Conservação de arte rupestre no Nordeste do Brasil. **Revista Brasileira de Arqueometria, Restauração e Conservação**, v. 3, n. 1, 2011.
3. CAVALCANTE, L. C. D.; ABREU, R. R. S.; LAGE, M. C. S. M. Pigmentos pré-históricos e eflorescências salinas da Toca do Estevo III. **Fundamentos**, n. 8, p. 107-114, 2009.
4. CAVALCANTE, L. C. D.; ABREU, R. R. S.; LAGE, M. C. S. M.; FABRIS, J. D. Conservação de sítios de arte rupestre: resultados preliminares do estudo químico de pigmentos e depósitos de alteração no sítio Toca do Pinga da Escada. **Revista de Arqueologia**, v. 21, n. 2, p. 41-50, 2008.
5. CAVALCANTE, L. C. D.; FONTES, L. M.; LAGE, M. C. S. M.; ETCHEVARNE, C. A.; FABRIS, J. D. Análise química de pigmento vermelho do sítio de arte rupestre Serra das Paridas I, Bahia, Brasil. **Canindé – Revista do Museu de Arqueologia de Xingó**, n. 11, p. 65-73, 2008.
6. CAVALCANTE, L. C. D.; LAGE, M. C. S. M.; FABRIS, J. D. Caracterização químico-mineralógica de materiais arqueológicos. **Sapiência**, a. 6, n. 25, p. 39-39, 2010.
7. CAVALCANTE, L. C. D.; LAGE, M. C. S. M.; FABRIS, J. D.; ETCHEVARNE, C. A. Análise arqueométrica de pintura rupestre do Sítio Poções, Bahia, Brasil. **Revista de Arqueologia**, v. 22, n. 2, p. 95-103, 2009.
8. CAVALCANTE, L. C. D.; LAGE, M. C. S. M.; PEREIRA, M. C.; FABRIS, J. D. Estudo químico e espectroscópico dos pigmentos pré-históricos do sítio de arte rupestre Arco do Covão, Piauí, Brasil. **International Journal of South American Archaeology**, n. 3, p. 59-66, 2008.

9. CAVALCANTE, L. C. D.; LUZ, M. F.; GUIDON, N.; FABRIS, J. D.; ARDISSON, J. D. Ochres from rituals of prehistoric human funerals at the Toca do Enoque site, Piauí, Brazil. **Hyperfine Interactions**, v. 203, n. 1-3, p. 39-45, 2011.
10. CAVALCANTE, L. C. D.; RODRIGUES, A. A. Arte rupestre e problemas de conservação da Pedra do Cantagalo I. **International Journal of South American Archaeology**, n. 7, p. 15-21, 2010.
11. LAGE, M. C. S. M.; SILVA, J. C.; MAGALHÃES, S. M. C.; CAVALCANTE, L. C. D.; MARTINS, L.; FERRARO, L. A restauração do sítio arqueológico Pedra do Castelo. **Clio Arqueológica**, v. 24, n. 2, p. 67-82, 2009.
12. LAGE, M. C. S. M.; SILVA, J. C.; MAGALHÃES, S. M. C.; CAVALCANTE, L. C. D.; MARTINS, L.; FERRARO, L. Pedra do Castelo: um exemplo de aplicação da arqueometria na conservação patrimonial. **Fundamentos**, v. 1, n. 9, p. 1035-1045, 2010.

A.2 – Manuscritos aceitos para publicação

1. CAVALCANTE, L. C. D.; LAGE, M. C. S. M.; FABRIS, J. D. Eflorescências salinas do sítio de arte rupestre Pedra do Castelo, Piauí. **Canindé – Revista do Museu de Arqueologia de Xingó**.
2. CAVALCANTE, L. C. D.; LAGE, M. C. S. M.; FABRIS, J. D.; ETCHEVARNE, C. A. Análise da composição química elementar de pigmento de pintura rupestre pré-histórica do sítio Matão de Baixo, Bahia, Brasil. **Canindé – Revista do Museu de Arqueologia de Xingó**.

A.3 – Resumos publicados de participações em eventos científicos

A.3.1 – Conferência Plenária

1. CAVALCANTE, L. C. D.; FABRIS, J. D.; LAGE, M. C. S. M. Espectroscopia Mössbauer na análise de pigmentos de pinturas rupestres de alguns sítios arqueológicos do Piauí, Brasil. In: ENCONTRO JACQUES DANON DE ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER, 16., 2009, Fortaleza. **Livro de Resumos...** Fortaleza: Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Ceará, 2009. p. 13.

A.3.2 – Coordenação de Sessão Temática

1. LAGE, M. C. S. M.; FABRIS, J. D.; CAVALCANTE, L. C. D. Arqueometria e conservação de arte rupestre. In: ENCONTRO REGIONAL NORDESTE DA SOCIEDADE DE ARQUEOLOGIA BRASILEIRA, 1., 2010, Recife. **Livro de Resumos...** Recife: Editora da UFPE, 2010. p. 11-12.

A.3.3 – Comunicações

1. CAVALCANTE, L. C. D.; FABRIS, J. D.; LAGE, M. C. S. M. Análise Mössbauer de pigmentos de pinturas rupestres de seis sítios arqueológicos do estado do Piauí, Brasil. In: WORLD CONGRESS OF THE INTERNATIONAL FEDERATION OF ROCK ART ORGANIZATIONS, 16., 2009, São Raimundo Nonato. **Annals...** São Raimundo Nonato: IFRAO, FUMDHAM, 2010. p. 51.
2. CAVALCANTE, L. C. D.; FABRIS, J. D.; LAGE, M. C. S. M. Caracterização químico-mineralógica das pinturas e eflorescências salinas do sítio de arte rupestre Pedra do Castelo, Piauí, Brasil. In: WORLD CONGRESS OF THE INTERNATIONAL FEDERATION OF ROCK ART ORGANIZATIONS, 16., 2009, São Raimundo Nonato. **Annals...** São Raimundo Nonato: IFRAO, FUMDHAM, 2010. p. 51-52.
3. HUGON, P.; LAGE, M. C. S. M.; CAVALCANTE, L. C. D.; FERRARO, L. El diagnóstico en la toma de decisiones para la conservación del arte rupestre. WORLD CONGRESS OF THE INTERNATIONAL FEDERATION OF ROCK ART ORGANIZATIONS, 16., 2009, São Raimundo Nonato. **Annals...** São Raimundo Nonato: IFRAO, FUMDHAM, 2010. p. 84.
4. LAGE, M. C. S. M.; CAVALCANTE, L. C. D.; MARTINS, L.; SILVA, J. C.; FERRARO, L.; MAGALHÃES, S. M. C. Pedra do Castelo: um exemplo de aplicação da arqueometria na conservação patrimonial. WORLD CONGRESS OF THE INTERNATIONAL FEDERATION OF ROCK ART ORGANIZATIONS, 16., 2009, São Raimundo Nonato. **Annals...** São Raimundo Nonato: IFRAO, FUMDHAM, 2010. p. 84.

A.3.4 – Pôsteres

1. CAVALCANTE, L. C. D.; FABRIS, J. D.; LAGE, M. C. S. M.; ARDISSON, J. D. Analysis of prehistoric rupestrian paintings and alteration deposits from the Toca do Estevo III site, Piauí, Brazil. In: LATIN AMERICAN CONFERENCE ON THE APPLICATIONS OF THE MÖSSBAUER EFFECT, 12., 2010, Lima. **Abstracts Book...** Lima: Universidad Nacional de Ingeniería, Universidad Nacional Mayor de San Marcos, 2010. p. 108.
2. CAVALCANTE, L. C. D.; FABRIS, J. D.; LAGE, M. C. S. M.; ARDISSON, J. D.; MACEDO, W. A. A. Pigments of prehistoric rupestrian paintings from the Pedra da Gameleira site, Piauí, Brazil. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON THE APPLICATIONS OF THE MÖSSBAUER EFFECT, 2009, Vienna. **Abstract Booklet...** Vienna: Institute of Solid State Physics, Vienna University of Technology, 2009. p. 170.
3. CAVALCANTE, L. C. D.; LAGE, M. C. S. M.; ARDISSON, J. D.; MACEDO, W. A. A.; FABRIS, J. D. Iron-bearing minerals in pigments of prehistoric rupestrian art in Piauí, Brazil. In: LATIN AMERICAN CONFERENCE ON THE APPLICATIONS OF THE MÖSSBAUER EFFECT, 11., 2008, La Plata. **Abstracts Book...** La Plata: Universidad Nacional de La Plata, 2008. p. 26.

4. CAVALCANTE, L. C. D.; LUZ, M. F.; GUIDON, N.; FABRIS, J. D. Ochres of prehistoric rituals of human funerals at the Toca do Enoque site, Piauí, Brazil. In: LATIN AMERICAN CONFERENCE ON THE APPLICATIONS OF THE MÖSSBAUER EFFECT, 12., 2010, Lima. **Abstracts Book...** Lima: Universidad Nacional de Ingeniería, Universidad Nacional Mayor de San Marcos, 2010. p. 132.
5. CAVALCANTE, L. C. D.; RODRIGUES, A. A.; FABRIS, J. D.; ARDISSON, J. D. Archaeometric analysis of rupestrian paintings from the Pedra do Cantagalo I shelter, Piauí, Brazil. In: LATIN AMERICAN CONFERENCE ON THE APPLICATIONS OF THE MÖSSBAUER EFFECT, 12., 2010, Lima. **Abstracts Book...** Lima: Universidad Nacional de Ingeniería, Universidad Nacional Mayor de San Marcos, 2010. p. 127.
6. SOUZA, M. C. P.; CAVALCANTE, L. C. D.; LAGE, M. C. S. M.; FABRIS, J. D.; ARDISSON, J. D.; MACEDO, W. A. A. Chemical-mineralogical characterization of pigments from prehistoric rupestrian art in northern Piauí, Brazil. In: LATIN AMERICAN CONFERENCE ON THE APPLICATIONS OF THE MÖSSBAUER EFFECT, 11., 2008, La Plata. **Abstracts Book...** La Plata: Universidad Nacional de La Plata, 2008. p. 24.

APÊNDICE B – Relação de publicações de trabalhos em parcerias

Nesta seção, são listadas as referências de artigos publicados, contendo resultados de trabalhos em parcerias, um elemento importante para o amadurecimento do pesquisador, constituição de vínculos profissionais e interação com seus pares.

1. ARAVENA, S.; PIZARRO, C.; RUBIO, M. A.; CAVALCANTE, L. C. D.; GARG, V. K.; PEREIRA, M. C.; FABRIS, J. D. Magnetic minerals from volcanic Ultisols as heterogeneous Fenton catalysts. **Hyperfine Interactions**, v. 195, n. 1-3, p. 35-41, 2010.
2. CAVALCANTE, L. C. D.; LAGE, M. C. S. M. Fósforo inorgânico, fósforo orgânico e fósforo total como indicadores de ocupação humana pré-histórica: otimização e validação de metodologia em paleossedimentos. **Clio Arqueológica**, v. 25, n. 2, p. 4-16, 2010.
3. CAVALCANTE, L. C. D.; LAGE, M. C. S. M.; FABRIS, J. D. Análise química de pigmento vermelho em osso humano. **Química Nova**, v. 31, n. 5, p. 1117-1120, 2008.
4. CAVALCANTE, L. C. D.; RODRIGUES, P. R. A. Análise dos registros rupestres e levantamento dos problemas de conservação do sítio Pedra do Atlas, Piripiri, Piauí. **Clio Arqueológica**, v. 24, n. 2, p. 154-173, 2009.
5. FERREIRA, R. V.; PEREIRA, I. L. S.; CAVALCANTE, L. C. D.; GAMARRA, L. F.; CARNEIRO, S. M.; AMARO JR., E.; FABRIS, J. D.; DOMINGUES, R. Z.; ANDRADE, A. L. Synthesis and characterization of silica-coated nanoparticles of magnetite. **Hyperfine Interactions**, v. 195, n. 1-3, p. 265-274, 2010.
6. GUTIÉRREZ, M.; ESCUDEY, M.; ESCRIG, J.; DENARDIN, J. C.; ALTBIR, D.; FABRIS, J. D.; CAVALCANTE, L. C. D.; GARCÍA-GONZÁLEZ, M. T. Preparation and characterization of magnetic composites based on a natural zeolite. **Clays and Clay Minerals**, v. 58, n. 5, p. 589-595, 2010.
7. MANZO, V.; PIZARRO, C.; RUBIO, M. A.; CAVALCANTE, L. C. D.; GARG, V. K.; FABRIS, J. D. Preparative treatment with NaOH to selectively concentrate iron oxides of a Chilean volcanic soil material to produce effective heterogeneous Fenton catalyst. **Hyperfine Interactions**, v. 203, n. 1-3, p. 59-66, 2011.
8. MENDES JUNIOR, J. Q.; SOUSA, E. A.; CAVALCANTE, L. C. D.; LAGE, M. C. S. M. Conservação de arte rupestre no sítio Pedra do Lagarto, Parque Nacional de Sete Cidades, Piauí, Brasil. **Mneme – Revista de Humanidades**, v. 10, n. 25, p. 13-32, 2009.
9. NASCIMENTO, C. K.; PEREIRA, M. C.; CAVALCANTE, L. C. D.; LANA, A. M.; MURAD, E.; BRAGA, J. P.; FABRIS, J. D. Hyperfine structure of ^{57}Fe in minerals from a manganese ore deposit. **Hyperfine Interactions**, v. 203, n. 1-3, p. 25-31, 2011.
10. PEREIRA, M. C.; CAVALCANTE, L. C. D.; MAGALHÃES, F.; FABRIS, J. D.; STUCKI, J. W.; OLIVEIRA, L. C. A.; MURAD, E. Composites prepared from natural

iron oxides and sucrose: A highly reactive system for the oxidation of organic contaminants in water. **Chemical Engineering Journal**, v. 166, n. 3, p. 962-969, 2011.

11. SILVA, A. C.; PEREIRA, M. C.; OLIVEIRA, L. C. A.; CAVALCANTE, L. C. D.; FABRIS, J. D.; MURAD, E. An unusually thermally stable magnetite from a niobium mine in Brazil. **Clay Minerals**, v. 47, n. 1, p. 69-79, 2012.

APÊNDICE C – Relação dos parâmetros hiperfinos Mössbauer

Amostra	Temperatura/K	Sítio do Fe	$\delta/\text{mm s}^{-1}$	$\varepsilon, \Delta/\text{mm s}^{-1}$	B_{hf}/T ou $(B_{hf})_{max}/\text{T}$
AC-2	298	Hematita	0,40(4)	-0,20	51,1(1)
		Fe ³⁺	0,368(9)	0,36(3)	
PCI-05	298	Hematita	0,372(4)	-0,234(9)	51,37(3)
		Fe ³⁺	0,301(8)	0,80(1)	
PCI-08	298	Hematita	0,371(3)	-0,217(7)	51,41(2)
PCI-18	80	Hematita	0,47(5)	-0,24(5)	50,3(5)
		Goethita	0,44(5)	-0,35(5)	45,1(5)
		Fe ³⁺	0,20(5)	0,40(5)	
		Fe ²⁺	1,70(5)	1,88(5)	
PCI-20	20	Hematita	0,48(5)	-0,15(5)	53,4(5)
LQ-04	110	Hematita	0,50(2)	-0,19(4)	52,8(1)
		Fe ³⁺	0,42(4)	0,77(6)	
PC-4	110	Hematita	0,47	-0,24	53,1
		Fe ³⁺	0,50	0,48	
PG-1	298	Dist-Hematita	0,357(1)	-0,208	50,193(2)
			0,353(1)	-0,208	51,4(1)
			0,352(1)	-0,208	51,6(1)
			0,350(1)	-0,208	52,419(3)
		Fe ³⁺	0,36(1)	0,88(1)	
PG-4	298	Hematita	0,363(8)	-0,22(2)	51,34(5)
		Fe ³⁺	0,46(5)	0,55(9)	
PG-5	298	Hematita	0,372(6)	-0,20(1)	50,85(4)
		Fe ³⁺	0,395(4)	0,84(3)	
LEP2-1	21	Hematita	0,48(5)	-0,18(5)	53,2(5)
		Goethita	0,47(5)	-0,25(5)	49,5(5)
		Fe ³⁺	0,44(5)	0,61(5)	
LEP2-2	298	Hematita	0,36(5)	-0,18(5)	51,5(5)
		Fe ³⁺	0,36(5)	0,47(5)	
	21	Hematita	0,48(5)	-0,18(5)	53,2(5)
		Goethita	0,49(5)	-0,29(5)	49,6(5)

Continua

Amostra	Temperatura/K	Sítio do Fe	$\delta/\text{mm s}^{-1}$	$\varepsilon, \Delta/\text{mm s}^{-1}$	B_{hf}/T ou $(B_{hf})_{max}/\text{T}$
		Fe ³⁺	0,44(5)	0,61(5)	
LEP2-3	298	Hematita	0,375(7)	-0,20(1)	51,08(5)
		Fe ³⁺	0,409(4)	0,52(5)	
LEP1-1	298	Hematita	0,378(4)	-0,219(8)	51,4(3)
		Fe ³⁺	0,384(8)	0,71(1)	
LNU-06	298	Hematita	0,38(1)	-0,23(2)	50,82(8)
		Fe ³⁺	0,19(2)	0,57(5)	
	110	Hematita	0,47(1)	-0,18(3)	53,11(9)
		Fe ³⁺	0,14(4)	0,62(6)	
SI-04	298	Hematita	0,373(5)	-0,202(9)	51,11(3)
		Fe ³⁺	0,29(2)	0,65(4)	
TE3-15	21	Goethita	0,478(5)	-0,23(1)	49,57(5)
		Hematita	0,50(1)	-0,21(2)	53,4(1)
		Fe ³⁺	0,424(4)	0,593(9)	
TE3-VE	298	Hematita	0,360(9)	-0,23(2)	50,63(6)
TE-161730	298	Dist-Hematita	0,37(2)	-0,21(1)	50,8(1)
			0,37(2)	-0,21(1)	51,4(1)
	80	Hematita	0,50(1)	0,29(2)	53,9(1)
		Dist-Hematita	0,47(4)	-0,17(1)	52,9(2)
			0,47(4)	-0,17(1)	53,4(1)
			0,47(4)	-0,17(1)	53,8(2)
TE-161723	80	Dist-Goethita	0,47(1)	-0,26(1)	46,14(5)
			0,48(1)	-0,26(1)	48,2(1)
			0,48(1)	-0,26(1)	49,6(1)
			0,49(1)	-0,26(1)	50,16(6)
TAC-ocre	110	Hematita	0,467(2)	-0,18(1)	52,91(2)
		Hematita	0,468(3)	0,29(1)	53,38(2)
SMS-1	298	Hematita	0,37(1)	-0,16(3)	50,3(1)
		Fe ²⁺	1,140(8)	2,81(1)	
		Fe ³⁺	0,438(9)	0,64(1)	
	110	Hematita	0,48(1)	-0,07(3)	52,7(1)

Continua

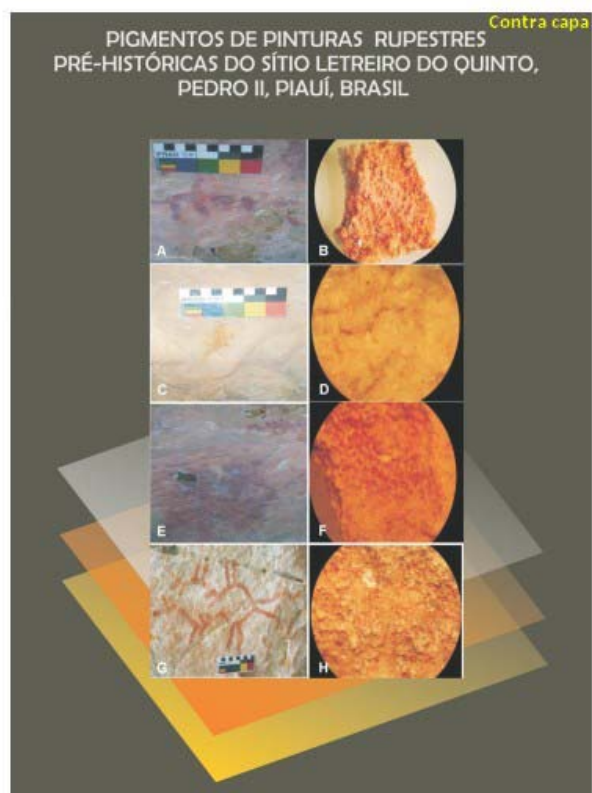
Amostra	Temperatura/K	Sítio do Fe	$\delta/\text{mm s}^{-1}$	$\varepsilon, \Delta/\text{mm s}^{-1}$	B_{hf}/T ou $(B_{hf})_{max}/\text{T}$
OcreV	298	Fe ²⁺	1,29(1)	2,94(1)	
		Fe ³⁺	0,51(2)	0,64(2)	
		Dist-Hematita	0,367(3)	-0,206(2)	47,79(6)
			0,369(3)	-0,206(2)	49,0(2)
			0,371(3)	-0,206(2)	50,0(1)
	110	0,372(3)	-0,206(2)	50,47(6)	
		Fe ³⁺	0,26(4)	0,92(7)	
		Dist-Hematita	0,47(1)	-0,191(2)	50,63(8)
			0,48(1)	-0,191(2)	52,20(9)
			0,48(1)	-0,191(2)	52,71(4)
0,48(1)	-0,191(2)		53,17(7)		
OcreNAP	298	Fe ³⁺	0,33(4)	0,6(3)	
		Dist-Hematita	0,381(6)	-0,196(2)	48,89(8)
			0,379(6)	-0,196(2)	49,6(2)
			0,378(6)	-0,196(2)	50,27(7)
			0,377(6)	-0,196(2)	50,8(1)
	110	Fe ³⁺	0,41(1)	0,61(2)	
		Dist-Hematita	0,482(6)	-0,163(1)	52,70(8)
			0,485(6)	-0,163(1)	53,11(4)
			0,488(6)	-0,163(1)	53,50(7)
			Fe ³⁺	0,446(8)	0,76(1)
OcreA	110	Goethita	0,462(9)	-0,25(5)	47,0(1)
		Goethita	0,461(5)	-0,253(9)	49,6(1)

δ = deslocamento isomérico relativo ao αFe ; ε = deslocamento quadrupolar; Δ = desdobramento quadrupolar; B_{hf} = campo magnético hiperfino; $(B_{hf})_{max} = B_{hf}$ na probabilidade máxima no perfil do histograma da distribuição de campo magnético hiperfino.

Os números entre parênteses são incertezas representadas sobre o último algarismo significativo do valor correspondente, estimadas para cada parâmetro, como resultado do ajuste de funções lorentzianas aos dados das linhas de ressonância, por algoritmo não-linear de minimização da soma dos quadrados dos desvios experimentais.

ANEXO A – Artigos publicados

química nova
Órgão de divulgação da Sociedade Brasileira de Química
ISSN: 0100-4042 ISSN: 1678-7084 on line
Volume 34, Número 2, 2011



PIGMENTOS DE PINTURAS RUPESTRES PRÉ-HISTÓRICAS DO SÍTIO LETREIRO DO QUINTO, PEDRO II, PIAUÍ, BRASIL

Tetisuelma Leal Alves*, Maria Auxiliadora Mendes Liberal de Brito e Maria Conceição Soares Meneses Lage

Departamento de Química, Centro de Ciências da Natureza, Universidade Federal do Piauí, 64049-550 Teresina – PI, Brasil

Luis Carlos Duarte Cavalcante# e José Domingos Fabris

Departamento de Química, Instituto de Ciências Exatas, Universidade Federal de Minas Gerais, CP 702, 31270-901 Belo Horizonte – MG, Brasil

Recebido em 5/10/09; aceito em 29/9/10; publicado na web em 7/1/11

PIGMENTS OF PREHISTORIC RUPESTRIAN PAINTINGS FROM THE LETREIRO DO QUINTO SITE, PEDRO II, PIAUÍ, BRAZIL. The Letreiro do Quinto rock shelter is located in the rural area of the city of Pedro II, Piauí, Brazil. The sandstone walls of the shelter are covered with prehistoric rupestrian paintings, painted in patterns of yellow and light and dark red hues. The chemical-mineralogical characterization of the prehistoric pigments was made with energy dispersive spectroscopy, scanning electron microscopy, energy dispersive X-ray fluorescence and ^{57}Fe transmission Mössbauer spectroscopy at 110 K. Results confirm the occurrence of hematite- and goethite-rich ochres and also that the pigment layers are indeed made of a mixture of clay minerals mixed with iron oxides.

Keywords: rock art; Mössbauer spectroscopy; iron oxide.

INTRODUÇÃO

A região nordeste brasileira é extraordinariamente rica em vestígios arqueológicos,^{1,2} que servem de testemunhos de atividades humanas, seguramente, de mais de 30.000 anos antes do presente (AP).³ Há datações de carvões de fogueiras antrópicas pré-históricas, do estado do Piauí, de pelo menos 56.000 anos AP.^{4,5} Segundo o Cadastro Nacional de Sítios Arqueológicos, do Instituto do Patrimônio Histórico e Artístico Nacional (IPHAN), somente no estado do Piauí, há mais de 2.000 sítios arqueológicos, de alguma forma, conhecidos ou registrados, distribuídos em cerca de 70 municípios piauienses.⁶

Vestígios arqueológicos constituem fragmentos materiais de atividades humanas, de épocas pretéritas. Os mais comumente descritos são os líticos (objetos lascados e polidos, de pedra), os sambaquis (ossos, dentes e restos alimentares), as cerâmicas (objetos em argila) e a arte rupestre (pinturas e gravuras sobre suportes rochosos).² Os registros rupestres destacam-se, entre outros, pela estética, pela interpretação que sugerem do espírito humano, e por serem, de fato, evidências muito antigas, sistematicamente registradas e estudadas, em arqueologia.

A partir dos padrões de pinturas e gravuras encontradas nas paredes ou tetos de grutas, abrigos, blocos, lajedos e costões de pedras, os diferentes grupos humanos deixaram marcas esteticamente delineadas de sua presença. Essas marcas ou sinalizações muitas vezes fazem referência ao território, às práticas e às condutas de seus autores, bem como indicam locais importantes, às vezes, de forte motivo emocional, desejos íntimos e vontades latentes.⁷

Os pigmentos de pinturas rupestres eram preparados de precursores naturais; as cores eram obtidas a partir de ocre ricos em óxidos de ferro (hematita, $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$, e goethita, αFeOOH), carvão vegetal, ossos

queimados e óxido de manganês (MnO_2), entre outros minerais.^{4,8-10} É possível também que tenham sido feitas pinturas à base de pigmentos vegetais, que desapareceram totalmente no decorrer do tempo.⁷

Este trabalho foi principalmente dedicado à caracterização química e mineralógica dos pigmentos das pinturas do sítio de arte rupestre Letreiro do Quinto (Figura 1), localizado no município de Pedro II, Piauí, Brasil. A ideia principal foi utilizar técnicas analíticas não destrutivas ou semidestrutivas, que permitissem trabalhar com quantidades mínimas de amostras.

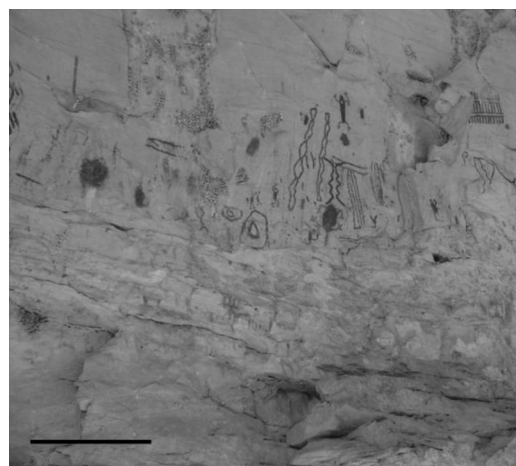


Figura 1. Vista geral de um dos painéis de pinturas rupestres do Sítio Letreiro do Quinto. Barra = 80 cm (escala aproximada)

PARTE EXPERIMENTAL

O Sítio Letreiro do Quinto

O Letreiro do Quinto é um abrigo sob rocha (coordenadas geográficas 04° 25' 38,4" S 041° 22' 46,2" O) de constituição arenítica,

*e-mail: tetisuelma@hotmail.com

#Endereço permanente: Departamento de Ciências Naturais e Arqueologia, Centro de Ciências da Natureza, Universidade Federal do Piauí, 64049-550 Teresina - PI.

a 624 m de altitude, em relação ao nível do mar. Localiza-se na zona rural do município de Pedro II, estado do Piauí, em uma área de preservação ambiental, distando cerca de 220 km a nordeste da capital, Teresina.

Sobre o suporte rochoso, estão representados cerca de 900 registros gráficos (Figura 1), que retratam figuras antropomorfas, zoomorfas, carimbos de mãos, tridígitos e geométricas, elaborados em tonalidades que vão do amarelo claro ao vermelho escuro. As pinturas estão voltadas para o oeste e a orientação do sítio está no sentido norte-sul.

O estado degradado de conservação do sítio deve-se a diversos fatores: à própria constituição arenítica do abrigo; à posição dos grafismos voltada para oeste, que recebe incidência direta de luz, do sol da tarde; à presença marcante de ninhos de vespas, galerias de cupins e, depósitos minerais, alguns se sobrepondo aos registros rupestres.^{11,12} Além disso, como não há fiscalização, as pinturas ficam sujeitas à pichação por visitantes.

A escolha do Sítio Letreiro do Quinto foi também motivada por outras razões, especialmente, pelo número, pela diversidade e pela beleza das pinturas. Além disso, não há registro de estudos sistemáticos da natureza química de pigmentos de nenhum sítio arqueológico na área de preservação ambiental em que se encontra o abrigo Letreiro do Quinto.

A coleta das amostras seguiu técnicas específicas que visam atender à representatividade dos objetos de estudo, mas também que respeitam a integridade dos vestígios arqueológicos. Para tanto, foram escolhidas áreas dos registros gráficos localizadas de preferência em pontos de degradação do suporte rochoso. O procedimento foi executado de forma que as amostras fossem grandes o bastante para atender às análises pretendidas e pequenas o suficiente para evitar, ao máximo, danos aos painéis de arte rupestre. O uso de ferramentas microcirúrgicas e odontológicas foi necessário e o tamanho das amostras foi da ordem de alguns milímetros.

Cada amostra foi rotulada, obedecendo-se aos seguintes critérios: as letras iniciais do nome do sítio (LQ), os dois últimos dígitos do ano de coleta (08) e o número sequencial de amostragem.

A primeira etapa do trabalho consistiu na identificação de materiais de pigmentos do sítio pré-histórico, nas diferentes tonalidades de cor. No laboratório, as cores foram comparadas, para atribuição dos códigos internacionais correspondentes, de acordo com os padrões da escala Munsell.¹³ As amostras coletadas foram submetidas a exames descritivos óptico-visuais, sob lupa binocular Zeiss modelo Stemi 2000-C, com recurso de ampliação de imagem de até 50 vezes.

As técnicas analíticas utilizadas, nas análises químico-mineralógicas, foram espectroscopia de energia dispersa (EDS), microscopia eletrônica de varredura (MEV), fluorescência de raios X com energia dispersiva (EDXRF) e espectroscopia Mössbauer do ⁵⁷Fe a 110 K.

Os espectros EDS foram coletados em um equipamento JEOL, modelo JXA-8900RL, com energia de 15,0 keV, potencial de aceleração de 15,0 kV e corrente de feixe de 12 nA. Previamente as amostras foram fixadas em fita adesiva de carbono dupla face.

Para a obtenção das micrografias de MEV, as amostras, além de fixadas na fita adesiva de carbono dupla face, também foram levadas para um evaporador a vácuo Edwards Pirani S01 Scancoat Six, com potencial de 15 kV, corrente de 35 A e pressão de $\sim 5 \times 10^{-2}$ torr, onde foi feita a deposição de ouro durante 30 s. As imagens foram obtidas em um equipamento JEOL, modelo JSM-840A, operando com tensão de 15 kV e corrente de 60 pA.

A determinação da composição química elementar foi feita em um espectrômetro de fluorescência de raios X por dispersão de energia, Shimadzu EDX-720, sob vácuo de 40 Pa e colimador de 5 mm.

A medida Mössbauer foi realizada a 110 K, em um espectrômetro convencional de geometria de transmissão com aceleração constante

de uma fonte de ⁵⁷Co em matriz de Rh, com ~ 10 mCi de atividade. O deslocamento isomérico foi corrigido em relação ao α Fe, padrão também usado para a calibração da escala de velocidade Doppler. Os dados coletados foram ajustados por um algoritmo pelo método dos mínimos quadrados, com o uso do programa de computador NORMOS-90 (programa de computação escrito por R. A. Brand, Laboratorium für Argewandte Physik, Universität Duisburg, D-47048, Duisburg-Germany).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A lupa binocular foi utilizada para observações preliminares dos detalhes das amostras coletadas e descrição das características superficiais.

Os exames em lupa foram feitos tanto nas faces pintadas quanto nas faces internas dos fragmentos, tendo em vista o interesse na investigação sobre o estado físico em que os pigmentos foram aplicados. As observações iniciais permitiram verificar que a superfície do arenito suporte é relativamente porosa, havendo resquílios de material pigmentante nas faces internas de todos os fragmentos analisados.

A concentração da matéria colorida nas pequenas depressões da superfície das amostras, alojada entre os grãos de quartzo maiores, e a constatação de infiltração para o interior da rocha indicam que as tintas podem ter sido aplicadas na forma líquida, apesar da ação direta ou indireta da chuva não poder ser completamente descartada.

O exame com a lupa também demonstrou que há muitas eflorescências salinas¹⁴ sobre os grafismos. Esses depósitos salinos constituem-se em um dos maiores problemas de conservação dos registros gráficos, pois, aos poucos, as eflorescências salinas vão recobrir completamente as pinturas rupestres. O controle é demasiado complexo, pois muitas eflorescências são oriundas de migração de soluções do interior do suporte rochoso. Quando são resultantes de escorrimento do alto dos paredões, o uso de calhas artificiais (pingadeiras) tem mostrado muita eficiência (como feito em vários sítios do Parque Nacional Serra da Capivara).

A análise por espectroscopia de energia dispersiva (Figura 2) foi prejudicada pela interferência da matriz rochosa e pelo fato de os concentrados de pigmentos encontrarem-se depositados nas pequenas depressões na superfície do arenito, de forma a impedir que os raios X atinjam o detector. Isso é resultante do pequeno tamanho das amostras, fato que impede o preparo mais apropriado das mesmas, para as microanálises. Os fragmentos minúsculos coletados devem ser úteis para análises com diferentes técnicas e necessitam ser preservados, para análises futuras, com técnicas mais sensíveis, enquanto as medidas *in situ* ainda não são possíveis.

A composição química da rocha é, majoritariamente, silício, alumínio e oxigênio, havendo áreas nitidamente ricas em sais de alumínio, de cálcio (possivelmente sulfato) e de magnésio (geralmente associado a cloreto). Os sinais do fósforo sugerem a presença de depósitos orgânicos.

O aumento do tempo de residência do feixe resultou em melhor sinal analítico, para as amostras LQ.08.05 e LQ.08.03. Para a LQ.08.03, o sinal de cromo (Cr) pode servir de marcador químico, para a identificação individualizadora do ocre vermelho, usado para fazer as pinturas, uma vez que sua origem talvez possa ser atribuída a um dos constituintes de argilominerais associados à hematita.

A análise da micromorfologia da superfície da camada pintada, por MEV, evidenciou as microfissuras superficiais e, em alguns casos, revelou ocorrência de goethita acicular (amostra LQ.08.04, Figura 3Sd, material suplementar) e hematita, em placas finas, formando rosetas¹⁵ (amostra LQ.08.05, Figura 3A), bem como de depósitos de alteração de naturezas inorgânica e orgânica, como finas fibras longitudinais (amostra LQ.08.05, Figura 3B). A identificação morfo-

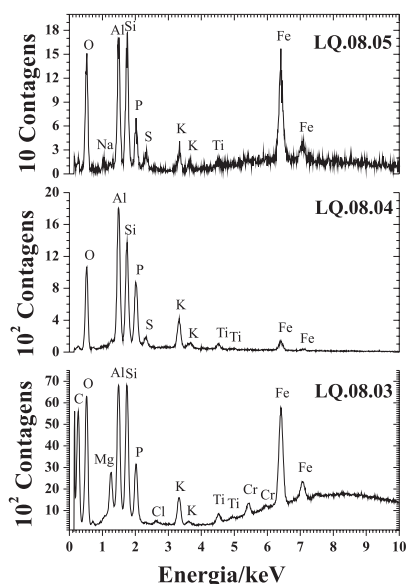


Figura 2. Espectros EDS das amostras LQ.08.03 (Munsell 5YR 5/8), LQ.08.04 (2.5YR 5/4) e LQ.08.05 (10R 5/6)

lógica da goethita e hematita foi complementada com a microanálise por EDS, obtendo-se espectros em diversos pontos da superfície das amostras, com e sem a presença das partículas.

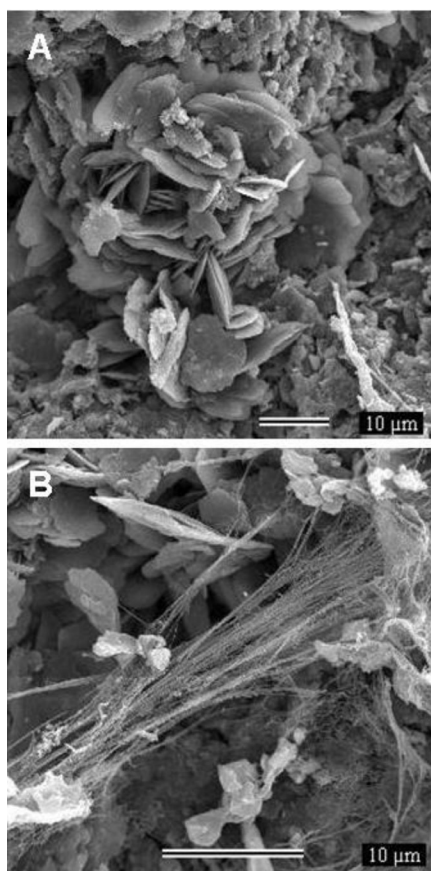


Figura 3. Micrografias de MEV da amostra LQ.08.05. A: área com pigmento; B: detalhe de material fibroso

A composição química elementar de três amostras, obtida por fluorescência de raios X, está apresentada na Tabela 1, do que se pode inferir a ocorrência majoritária de minerais silicatados ricos

em alumínio, fósforo, enxofre e potássio. Menção especial deve ser dada à detecção de urânio (pequena proporção nas amostras, aqui, expressa na forma de U_3O_8).

Tabela 1. Composição química elementar, determinada por EDXRF, expressa em proporção em massa, na forma do óxido do elemento correspondente

	Teor de óxidos/massa%		
	LQ.08.01	LQ.08.04	LQ.08.05
SiO ₂	53,61	31,86	43,73
Al ₂ O ₃	26,98	27,85	20,33
P ₂ O ₅	8,90	12,49	17,74
Fe ₂ O ₃	4,25	4,25	4,45
SO ₃	2,74	13,27	7,14
K ₂ O	2,02	6,11	4,28
TiO ₂	0,61	1,86	1,17
CaO	0,45	2,18	0,65
BaO	0,33		0,37
ZrO ₂	0,07	0,06	0,09
MnO	0,02	0,04	0,03
ZnO	<0,01	0,02	0,02
CuO	<0,01		0,01
SrO	<0,01	<0,01	<0,01
Y ₂ O ₃	<0,01		
Ga ₂ O ₃		<0,01	
U ₃ O ₈	13,18*	16,21*	8,49*

*Concentração em ppm.

O ferro, com composição nas amostras aqui expressa como Fe₂O₃, contribui com pouco mais de 4 massa%. É preciso considerar o fator de diluição por silicatos da própria matriz rochosa.

O espectro Mössbauer do ⁵⁷Fe coletado a 110 K (Figura 4) apresenta muita dispersão dos dados, em razão do baixo teor de óxidos de ferro, na amostra LQ.08.04.

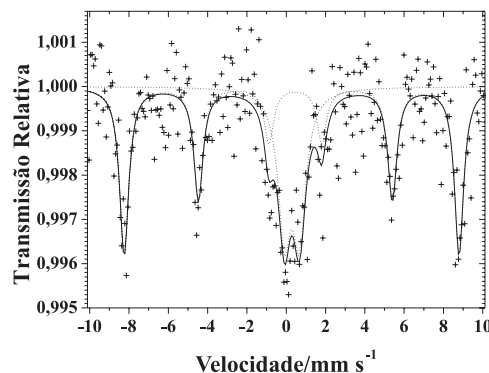


Figura 4. Espectro Mössbauer do ⁵⁷Fe obtido a 110 K. Amostra LQ.08.04

Os parâmetros hiperfinos (Tabela 2) revelaram inequivocamente a existência de hematita, com campo magnético hiperfino $B_{hf} = 52,8(1)$ T e deslocamento quadrupolar, $\mathcal{E} = -0,19(4)$ mm s⁻¹,¹⁵ correspondente a 64(7)% da área subspectral relativa. Também foi identificado um duplete central bastante intenso, característico de Fe³⁺ alto spin, (super)paramagnético, com deslocamento isomérico $\delta = 0,42(4)$ mm s⁻¹ e área subspectral relativa de 36(3)%. Estes resultados confirmam ser a hematita a fase mineral responsável pela

cor vermelha das pinturas presentes no sítio de arte rupestre Letreiro do Quinto. O duplete de Fe^{3+} provavelmente é oriundo de ferro preso em estruturas de silicatos, embora a procedência de óxidos e oxidróxidos de ferro não seja totalmente descartada. Os resultados obtidos até o presente momento, de análises de pinturas rupestres e de ocre vermelhos e amarelos de aproximadamente quinze sítios de arte rupestre do nordeste brasileiro, indicam a existência de hematita e goethita de pequenos tamanhos médios de partículas, originando sextetos que apontam, pelos baixos valores de campos magnéticos hiperfinos, para a substituição isomórfica do ferro, na rede cristalina dos óxidos e oxidróxidos, por cátions, como o alumínio, por exemplo.¹⁶

Tabela 2. Parâmetros Mössbauer a 110 K. Amostra LQ.08.04. δ = deslocamento isomérico relativo ao αFe ; ε = deslocamento quadrupolar; Δ = desdobramento quadrupolar; Γ = largura de linha a meia altura; B_{hf} = campo magnético hiperfino; AR = área subspectral relativa

Sítio	$\delta/\text{mm s}^{-1}$	$\varepsilon, \Delta/\text{mm s}^{-1}$	$\Gamma/\text{mm s}^{-1}$	B_{hf}/T	$AR/\%$
Hematita	0,50(2)	-0,19(4)	0,57(8)	52,8(1)	64(7)
Fe^{3+}	0,42(4)	0,77(6)	0,78(1)		36(3)

A investigação de algumas amostras de pinturas rupestres por espectroscopia Mössbauer, nas temperaturas de 298, 110 e 21 K, tem demonstrado, de forma geral, uma diminuição do duplete central com o abaixamento da temperatura, mas, em quase todos os casos, o duplete não desaparece integralmente.¹⁶ Tomando os resultados experimentais globais, pode-se sugerir que parte do sinal atribuído ao duplete central é oriundo de óxidos ou oxidróxidos de ferro e parte é originário, possivelmente, de ferro preso em estruturas de silicatos.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

As análises dos pigmentos das pinturas do sítio de arte rupestre Letreiro do Quinto, localizado no município de Pedro II, Piauí, sugerem que as tintas pré-históricas podem ter sido aplicadas na forma líquida, havendo, atualmente, muitas eflorescências salinas e materiais orgânicos recobrando os grafismos, sendo que resquícios dos pigmentos foram detectados na parte oposta dos fragmentos estudados.

A caracterização químico-mineralógica do material pigmentante foi prejudicada pelo fato de os concentrados de pigmentos alojarem-se nos poros existentes na superfície do arenito suporte. Ainda assim, foi possível observar a forma das partículas de hematita e goethita em algumas das amostras.

A espectroscopia Mössbauer foi importante, pois permitiu a identificação inequívoca da hematita como fase mineral responsável pela cor vermelha das pinturas rupestres no sítio arqueológico investigado. Esse é um fato relevante, uma vez que os poucos artigos disponíveis na literatura, em geral, utilizam técnicas que permitem apenas a verificação da constituição química elementar. Nesse sentido, a espectroscopia Mössbauer mostra-se como uma alternativa promissora, especialmente na análise de pinturas feitas à base de óxidos e oxidróxidos de ferro.

A microanálise por espectroscopia de energia dispersiva, de forma geral, sugeriu que os óxidos de ferro nas pinturas estão misturados com um pouco de argila rica em titânio. O cromo pode ser investigado como um marcador químico de identificação individualizadora da origem do material pictórico, uma vez que ele seja considerado um dos constituintes dos argilominerais associados com a hematita, na amostra LQ.08.03.

No caso específico do Brasil, o uso de ocre em pinturas rupestres tem sido identificado nos estados do Piauí,^{10,11,17} Bahia^{18,19} e Minas Gerais,²⁰ sendo que dentre as técnicas analíticas utilizadas, alguns dos trabalhos realizados já apresentam o uso da espectroscopia

Mössbauer.^{17,19,20} A título de registro, além da utilização em pinturas rupestres, o ocre vermelho também foi identificado em rituais de enterramento humano pré-histórico.^{2,21,22}

MATERIAL SUPLEMENTAR

Informações adicionais podem ser acessadas gratuitamente em <http://quimicanova.sbq.org.br>. Dentre os dados disponíveis em arquivo PDF encontram-se fotografias (Figura 1S) que mostram alguns detalhes das pinturas, das quais as amostras foram coletadas, e as respectivas imagens obtidas sob lupa binocular, para observação preliminar e descrição das características superficiais. A Figura 2S apresenta os espectros EDS de algumas amostras analisadas e da matriz rochosa. Também estão presentes algumas micrografias de MEV (Figura 3S), revelando os detalhes morfológicos das camadas pintadas das amostras.

AGRADECIMENTOS

Ao CNPq e à CAPES, pelas bolsas concedidas, e à FAPEMIG, UFMG e UFPI, o apoio financeiro à pesquisa.

REFERÊNCIAS

- Pessis, A.-M.; *Imagens da pré-história: Parque Nacional Serra da Capivara*, FUMDHAM/Petrobrás: São Paulo, 2003.
- Martin, G.; *Pré-História do Nordeste do Brasil*, Ed. Universitária da UFPE: Recife, 1996.
- Pessis, A.-M.; Guidon, N.; *Adoranten* **2009**, *1*, 49; Watanabe, S.; Ayta, W. E. F.; Hamaguchi, H.; Guidon, N.; La Salvia, E. S.; Maranca, S.; Baffa Filho, O.; *J. Archaeol. Sci.* **2003**, *30*, 351.
- Guidon, N.; Pessis, A.-M.; Parenti, F.; Guérin, C.; Peyre, E.; Santos, G. M.; *Athena Review* **2002**, *3*, 42.
- Santos, G. M.; Bird, M. I.; Parenti, F.; Fifield, L. K.; Guidon, N.; Hausladen, P. A. A.; *Quaternary Sci. Reviews* **2003**, *22*, 2303.
- IPHAN – Ministério da Cultura; *Cadastramento e mapeamento de sítios arqueológicos do Piauí*, FUNDAPI: Teresina, 2003, p. 205-213.
- Gaspar, M.; *A arte rupestre no Brasil*, Jorge Zahar Ed.: Rio de Janeiro, 2003, p. 7-77.
- Chalmin, E.; Menu, M.; Vignaud, C.; *Meas. Sci. Technol.* **2003**, *14*, 1590.
- Bikiaris, D.; Daniilia, S.; Sotiropoulou, S.; Katsimbiri, O.; Pavlidou, E.; Moutsatsou, A. P.; Chrysoulakis, Y.; *Spectrochim. Acta, Part A* **1999**, *56*, 3.
- Lage, M. C. S. M.; *Rev. Geologia* **1996**, *9*, 83.
- Cavalcante, L. C. D.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade Federal do Piauí, Brasil, 2008.
- Lage, M. C. S. M.; Cavalcante, L. C. D.; Gonçalves, A. S.; *Fundamentos* **2007**, *6*, 115.
- Munsell Color; *Munsell Soil Color Charts*, Macbeth Division of Kollmorgen Corporation: Baltimore, 1975.
- Cavalcante, L. C. D.; Abreu, R. R. S.; Lage, M. C. S. M.; Fabris, J. D.; Pinto, C. O. B. M.; *Canindé* **2007**, *10*, 239; Cavalcante, L. C. D.; Abreu, R. R. S.; Lage, M. C. S. M.; Fabris, J. D.; *Rev. Arqueologia* **2008**, *21*, 41; Cavalcante, L. C. D.; *Clio Arqueológica* **2009**, *24*, 119.
- Cornell, R. M.; Schwertmann, U.; *The iron oxides: structure, properties, reactions, occurrences and uses*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Weinheim, 2003.
- Cavalcante, L. C. D.; Fabris, J. D.; Lage, M. C. S. M.; Ardisson, J. D.; Macedo, W. A. A.; *International Conference on the Applications of the Mössbauer Effect*, Vienna, Austria, 2009; Souza, M. C. P.; Cavalcante, L. C. D.; Lage, M. C. S. M.; Fabris, J. D.; Ardisson, J. D.; Macedo, W. A. A.; *XI Latin American Conference on the Applications of the Mössbauer*

- Effect*, La Plata, Argentina, 2008; Cavalcante, L. C. D.; Lage, M. C. S. M.; Ardisson, J. D.; Macedo, W. A. A.; Fabris, J. D.; *XI Latin American Conference on the Applications of the Mössbauer Effect*, La Plata, Argentina, 2008; Cavalcante, L. C. D.; Fabris, J. D.; Lage, M. C. S. M.; *XVI Encontro Jacques Danon de Espectroscopia Mössbauer*, Fortaleza, Brasil, 2009; Cavalcante, L. C. D.; Fabris, J. D.; Lage, M. C. S. M.; *International Rock Art Congress*, Parque Nacional Serra da Capivara, 2009.
17. Cavalcante, L. C. D.; Lage, M. C. S. M.; Pereira, M. C.; Fabris, J. D.; *International J. South American Archaeology* **2008**, 3, 59.
18. Cavalcante, L. C. D.; Fontes, L. M.; Lage, M. C. S. M.; Etchevarne, C. A.; Fabris, J. D.; *Canindé* **2008**, 11, 65.
19. Cavalcante, L. D. C.; Lage, M. C. S. M.; Fabris, J. D.; Etchevarne, C. A.; *Rev. Arqueologia* **2009**, 22, 95.
20. Costa, G. M.; Cruz Souza, L. A.; Jesus Filho, M. F.; *Hyperfine Interactions* **1991**, 67, 459; Klingelhöfer, G.; Costa, G. M. da; Prous, A.; Bernhardt, B.; *Hyperfine Interactions C* **2002**, 5, 423.
21. Guidon, N.; Luz, M. F.; *Fundamentos* **2009**, 8, 115; La Salvia, E. S.; *Tese de Doutorado*, Universidade Federal de Pernambuco, Brasil, 2006.
22. Cavalcante, L. C. D.; Lage, M. C. S. M.; Fabris, J. D.; *Quim. Nova* **2008**, 31, 1117.

PIGMENTOS DE PINTURAS RUPESTRES PRÉ-HISTÓRICAS DO SÍTIO LETREIRO DO QUINTO, PEDRO II, PIAUÍ, BRASIL

Tetisuelma Leal Alves*, **Maria Auxiliadora Mendes Liberal de Brito** e **Maria Conceição Soares Meneses Lage**

Departamento de Química, Centro de Ciências da Natureza, Universidade Federal do Piauí, 64049-550 Teresina – PI, Brasil

Luis Carlos Duarte Cavalcante# e **José Domingos Fabris**

Departamento de Química, Instituto de Ciências Exatas, Universidade Federal de Minas Gerais, CP 702, 31270-901 Belo Horizonte – MG, Brasil

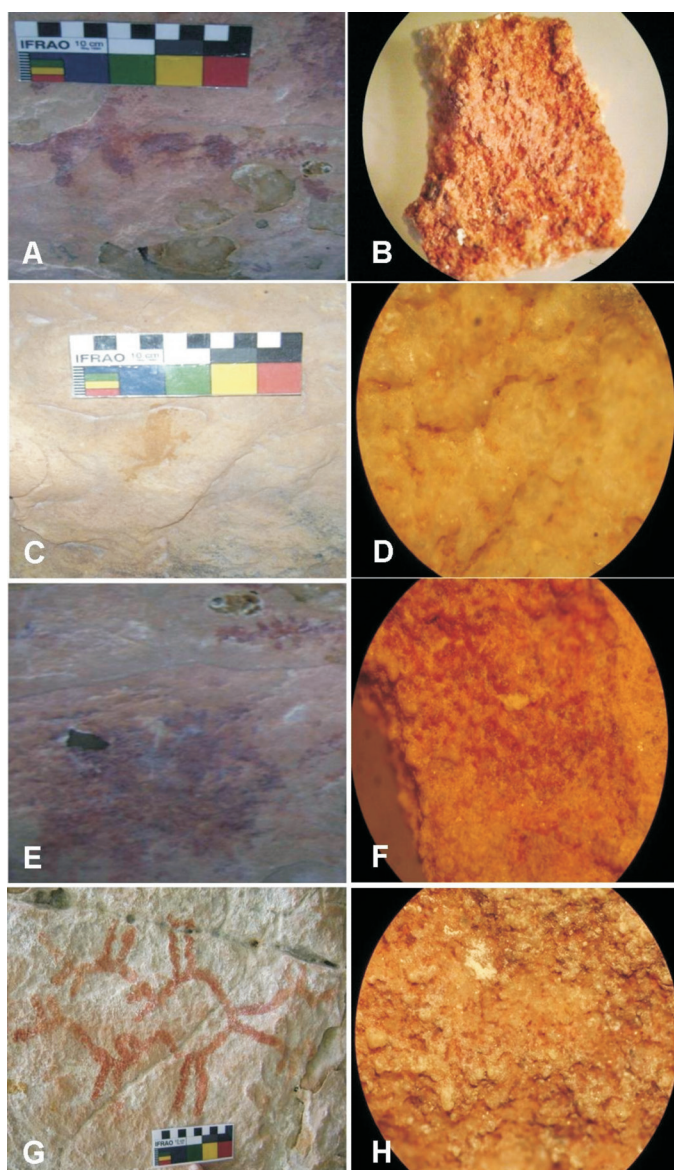


Figura 1S. Pinturas rupestres analisadas e respectivas imagens de aumento na lupa binocular. A e B: LQ.08.01 (aumento de 20X); C e D: LQ.08.02 (aumento de 50X); E e F: LQ.08.04 (aumento de 25X); G e H: LQ.08.05 (aumento de 25X)

*e-mail: tetisuelma@hotmail.com

#Endereço permanente: Departamento de Ciências Naturais e Arqueologia, Centro de Ciências da Natureza, Universidade Federal do Piauí, 64049-550 Teresina - PI.

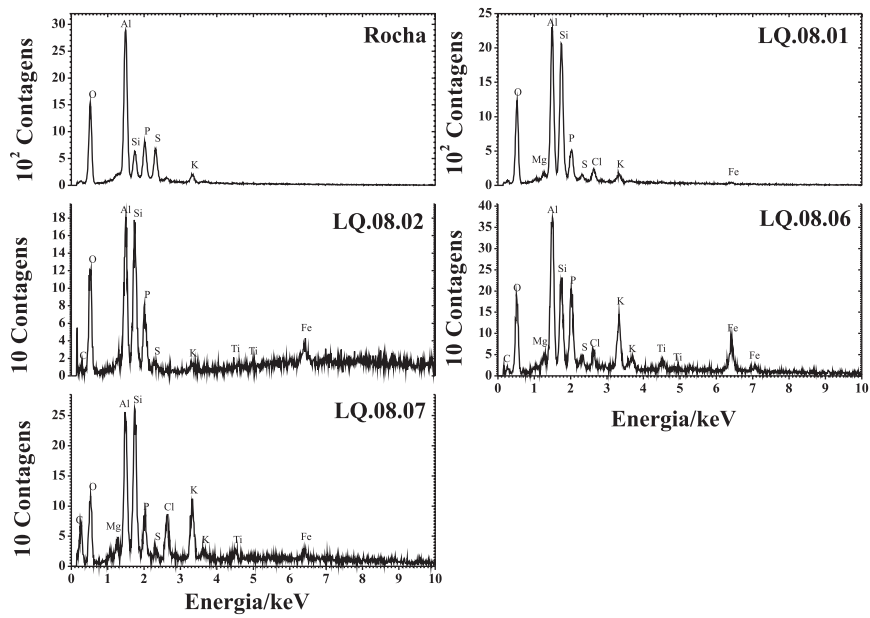


Figura 2S. Espectros EDS das amostras LQ.08.01 (Munsell 2.5YR 5/4), LQ.08.02 (2.5Y 7/8), LQ.08.06 (2.5YR 3/4), LQ.08.07 (5YR 5/8) e do suporte rochoso

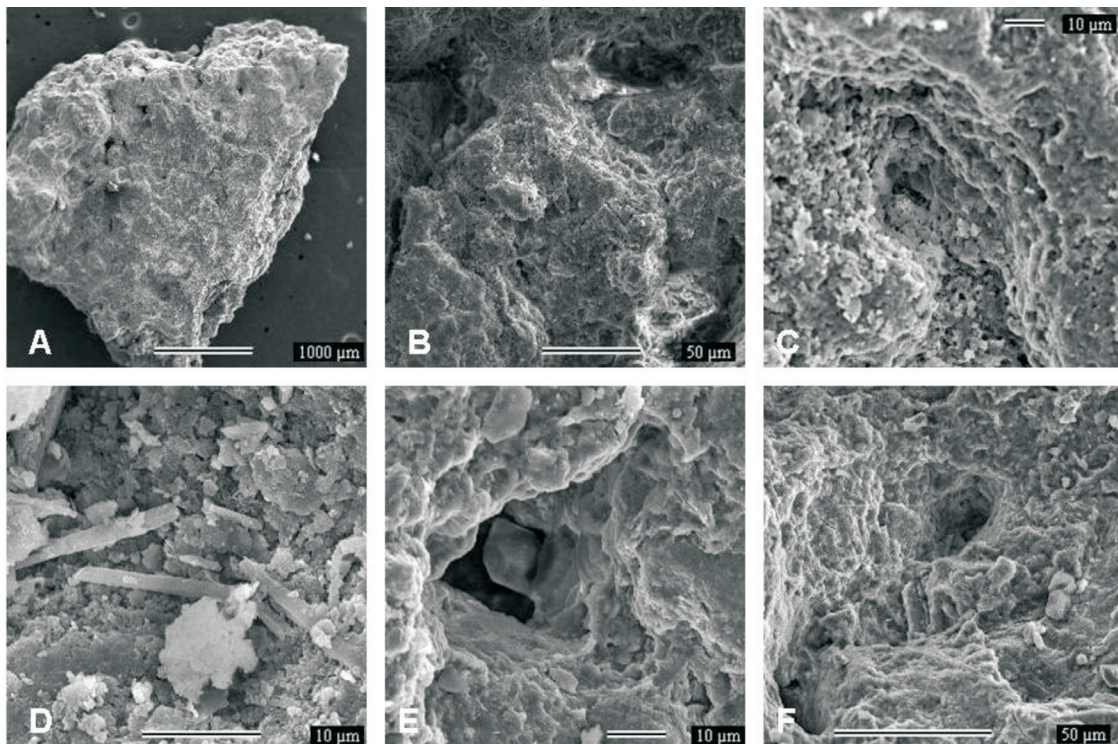


Figura 3S. Micrografias de MEV. A: LQ.08.01; B: LQ.08.02; C: LQ.08.03; D: LQ.08.04; E: LQ.08.06; F: LQ.08.07

CONSERVAÇÃO DE ARTE RUPESTRE NO NORDESTE DO BRASIL

Luis Carlos Duarte Cavalcante

Curso de Arqueologia e Conservação de Arte Rupestre, Universidade Federal do Piauí

Problemas de Conservação de Arte Rupestre

A beleza e autenticidade das pinturas e gravuras rupestres estão sujeitas a vários problemas de conservação, tanto naturais quanto antrópicos¹⁻⁵. A rocha suporte, em processo natural de degradação, está exposta à ação das chuvas, vento, sol, dentre outros fatores climáticos que provocam o aparecimento de eflorescência salina (depósito mineral) recobrendo as pinturas ou arrastando partículas do pigmento, além de ninhos de vespas, galerias de cupins e dejetos de animais típicos da região, como o mocó (*Kerodon rupestris*), por exemplo. A eflorescência salina ocorre quando a rocha perde água interna com a evaporação, pois essa água migra e arrasta os sais para a superfície, onde se depositam, cobrindo as pinturas e provocando a destruição da parede pintada. Esses depósitos salinos também podem resultar da água da chuva, que escorre do alto da parede e arrasta consigo sais solúveis e/ou insolúveis, pois ao evaporar deposita esses compostos na superfície rochosa⁶.

Observa-se também corriqueiramente a presença de manchas escuras (depósitos de fuligem) oriundas quase sempre de queimadas no entorno dos suportes pintados ou gravados, bem como de líquens (manchas de cores variadas, em decorrência da associação simbiótica de fungos e algas ou cianobactérias), associados com a presença de umidade⁶.

Plantas trepadeiras, presas às rochas, também se constituem em grave problema de conservação, pois suas raízes abrem fissuras, ou preenchem aquelas já existentes no suporte, levando ao alargamento das mesmas e conseqüentemente causando deslocamentos, além de criarem um microclima favorável à proliferação de microorganismos, bem como podendo avançar sobre os painéis, recobrendo as pinturas pré-históricas⁶.

Breve Histórico

Todos os trabalhos de conservação de sítios de arte rupestre desenvolvidos no Nordeste Brasileiro tiveram início logo após o doutoramento de Maria Conceição Soares Meneses Lage⁷, na Université Paris 1, Panthéon-Sorbonne, no qual ela teve a oportunidade de desenvolver parte de suas pesquisas sob a supervisão de Jacques Brunet, renomado pesquisador responsável pelas Grutas Ornadas, no Laboratoire de Recherche des Monuments Historiques. Logo após seu retorno ao Brasil, a Dra. Conceição Lage fundou, com o apoio da Dra. Niède Guidon, uma equipe de Conservação e deu início aos trabalhos nos sítios do Parque Nacional Serra da Capivara.

No período de junho de 2002 a julho de 2003 o Núcleo de Antropologia Pré-Histórica (NAP) da Universidade Federal do Piauí (UFPI), instituição de pesquisa na qual a pesquisadora supracitada exerce suas atividades, ofereceu o I Curso de Especialização

Profissionalizante em Conservação de Arte Rupestre, único desta modalidade ofertado no Brasil⁴.

As disciplinas foram ministradas por sete professores doutores e seis mestres, dentre os quais os professores Jean Vouvé, da Universidade de Bordeaux, e Jacques Brunet, do Laboratoire de Recherche des Monuments Historiques, ambos da França.

Além da equipe responsável pelos sítios do Parque Nacional Serra da Capivara, a Dra. Lage, juntamente com seus orientandos de Graduação, Mestrado e Doutorado e alguns alunos, já realizou e ainda realiza trabalhos de conservação no Parque Nacional de Sete Cidades^{1, 8-9}, nas concentrações de sítios rupestres nos municípios de Castelo do Piauí¹⁰⁻¹² e de Pedro II¹³⁻¹⁵ (todos no Piauí), no Parque Nacional Vale do Catimbau (em Pernambuco) e em alguns sítios do Seridó (no Rio Grande do Norte).

Dra. Lage também criou, em 2008, na Universidade Federal do Piauí, a Graduação em Arqueologia e Conservação de Arte Rupestre, cuja primeira turma de profissionais será entregue à sociedade no final do ano de 2011.

Etapas Prévias

O procedimento de intervenção de conservação propriamente deve ser em ordem o último a ser realizado, pois o sítio precisa previamente ser estudado de forma exaustiva sob todos os aspectos possíveis. As análises química e mineralógica das pinturas rupestres e dos variados depósitos de alteração que atuam sobre os registros rupestres e/ou sobre o suporte rochoso necessitam ser efetuadas da forma mais rigorosa e completa possível, uma vez que se trata de testemunhos de atividade humana muito antiga, alguns comprovadamente com mais de 30.000 anos¹⁶⁻¹⁸. Esse rigor é necessário para que se tenha plena certeza de que as intervenções não irão danificar os registros rupestres.

De forma geral os eventuais procedimentos de intervenções de conservação são recomendados apenas para sítios abertos à visitação pública ou quando há perigo eminente de desaparecimento dos registros gráficos, em decorrência das ações dos agentes degradantes.

Janette Deacon¹⁹, por exemplo, ao se reportar sobre conservação de arte rupestre e turismo, discute os fatores *ambientais, sociais e econômicos*, evidenciando parte da complexidade no qual esse tema está inserido.

Especificamente no Nordeste brasileiro alguns esforços têm sido empreendidos no sentido de melhor conhecer a composição das pinturas rupestres e dos principais depósitos de alteração que degradam tais vestígios^{7, 12-13, 16-17, 20-36}.

A metodologia rigorosa é a exigência de obediência e enquadramento dos procedimentos de conservação ao

que ditam as Cartas, Declarações e Tratados Nacionais e Internacionais^{3-4, 37-38}.

Exemplos de Intervenções de Conservação

• Sítio Arco do Covão

Um dos maiores, mais belos e importantes sítios do Centro-Norte do Piauí, medindo 70 metros de comprimento, o Arco do Covão (coordenadas geográficas 3°25'18", de latitude sul, e 41°45'01", de longitude oeste), localiza-se em um ponto estratégico para os turistas que seguem rumo ao litoral piauiense. O abrigo, comportando cerca de 1000 pinturas pré-históricas, situa-se na Serra do Morcego, município de Caxingó. O cuidado com que foram realizados alguns dos grafismos, a grande dimensão e as formas variadas que apresentam são características que se sobressaem à análise do observador. Circundado por uma densa vegetação de palmeiras e um pequeno córrego que as permeia, o ambiente do sítio transmite ao visitante uma sensação de paz e o transporta ao passado. Um extenso arco rochoso completa o cenário representado pelo grande quadro artístico em que se transformou o paredão lateral, pontilhado de vermelho, às vezes combinado com o amarelo, no qual o homem pré-histórico expressou, com desenvoltura, suas habilidades artísticas, sua cultura, seus sentimentos e os saberes de seu tempo²⁶.

O suporte rochoso do sítio Arco do Covão é constituído por um arenito muito friável, cimentado com uma matriz feldspática, que se encontra em acelerado processo de degradação natural. Além disso, esse Sítio apresenta diversos problemas de conservação de arte rupestre, tais como galerias de cupins, ninhos de vespas e eflorescências salinas²⁶.

Quando o Arco do Covão foi descoberto, em 1986, apresentava uma densa cortina de plantas grimpantes, tais como *Ficus* sp (Moraceae), *Philodendron* sp (Araceae) e *Begonia* sp (Begoniaceae), recobrindo a maior parte dos painéis pré-históricos. Como conseqüência, um trabalho de limpeza foi realizado, entre 1997 e 1998, visando a retirada das raízes que avançavam gradativamente e já cobriam cerca de 90% das pinturas^{26, 39} (Fig. 1).

• Sítio Pequeno

O Sítio Pequeno, (Pedra do Cartório), está situado nas coordenadas UTM 24 M 0200459 e 9545686, a 196 metros em relação ao nível médio do mar, na área do Parque Nacional de Sete Cidades aberta à visitação pública. É um paredão de arenito constituído por grãos de espessura fina cimentados com sílica. Sobre este suporte encontram-se pinturas que variam do vermelho-escuro ao vermelho-claro. Os registros rupestres mais baixos estão a 43 cm e os mais altos situam-se a aproximadamente 2,5 m de altura, ambos em relação ao solo atual, compondo dois painéis que estão separados um do outro por 3,5 m. As pinturas do paredão estão voltadas para o norte e a orientação do sítio está no sentido leste-oeste. Os grafismos

apresentam características diversas que vão desde grafismos puros até carimbos de mãos¹.

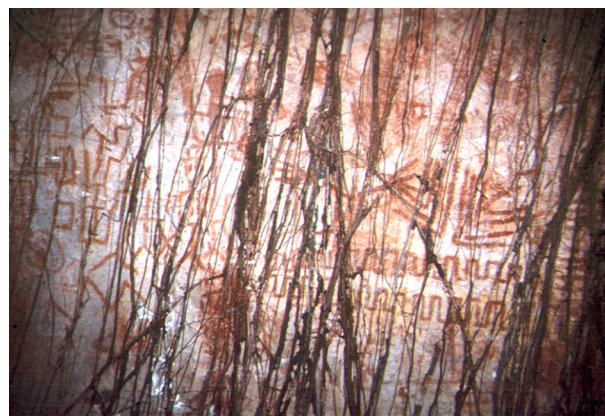
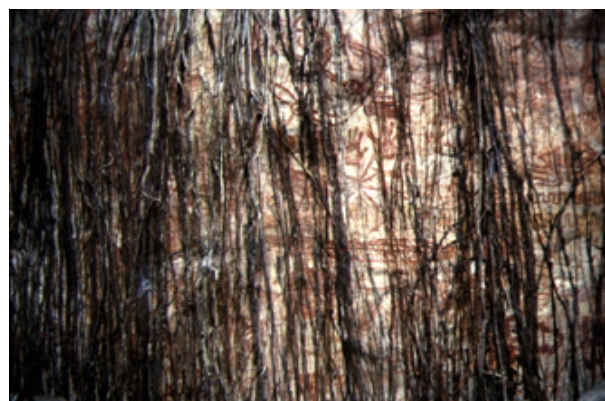


Fig.1 Painéis rupestres recobertos por raízes de plantas trepadeiras e após o trabalho de intervenção de

conservação de arte rupestre. Sítio Arco do Covão.
Fonte: NAP-UFPI.

Este sítio apresentava uma série de problemas de conservação (Fig. 2) e as intervenções constaram inicialmente da retirada da vegetação rasteira (capim) do entorno do paredão, para evitar o acesso do fogo em possíveis incêndios, fato que ocorre constantemente na região, devido às características climáticas e vegetação típica da área, além do perigo de acesso de fogo oriundo de queimadas realizadas por agricultores que vivem nos limites do PARNA de Sete Cidades. Antes da retirada da vegetação, ponderou-se sobre a importância das árvores de médio porte, presentes no local, para proteção do paredão e pinturas contra os raios solares e ação dos ventos. Alguns galhos secos também foram retirados, pois serviam como “pontes” para condução de cupins até o paredão¹.

As bromélias, apesar de propiciarem beleza natural ao sítio, sofreram supressão de um de seus exemplares anexados ao paredão, aquele que estava mais próximo dos registros gráficos. Essa retirada foi necessária, pois as bromélias podem alterar a umidade do suporte rochoso e causar desprendimento de fragmentos do arenito devido à ramificação das suas raízes por entre as fendas e fissuras da rocha¹.

Ainda em relação à supressão vegetal, fez-se também a retirada de algumas plantas trepadeiras que possuíam suas raízes por entre e sobre o paredão. Para evitar dano ao suporte, esta etapa foi realizada com bastante cuidado, utilizando-se inclusive bisturi para remoção de raízes secundárias que se ramificavam sobre o paredão e poderiam provocar deslocamentos da rocha¹.

As galerias de cupins foram retiradas de forma mecânica com auxílio de esculpadores e escovas dentais. Maiores dificuldades foram encontradas para a retirada das manchas que permanecem após a remoção das galerias. Neste processo foi utilizado papel toalha umedecido com água (de uma fonte próxima ao sítio, pois isto evita a introdução de microorganismos estranhos ao ambiente), para facilitar a remoção posterior das manchas com o uso de esculpadores e/ou escova dental de cerdas macias. Nos casos em que a remoção foi dificultada, fez-se uso de compressas com acetona, nas áreas onde não haviam pinturas, com uso posterior de esculpador e/ou escova¹.

Para evitar que quaisquer das substâncias utilizadas escoassem sobre o paredão e viessem a causar eventuais manchas e ou dissolução do pigmento, algodão envolto em gazes foi utilizado constantemente¹.

A remoção das fezes de mocó foi feita de forma manual, com o auxílio de pincéis, também usados para uma limpeza geral da poeira impregnada nos painéis e no entorno¹.

- **Pedra do Castelo**

O Sítio Pedra do Castelo é uma gruta que foi descoberta em 1796, distante 20 km da sede do município de Castelo do Piauí, possui cerca de 15

metros de altura e aproximadamente 300 de perímetro. A gruta contém vários salões escuros, interligados por corredores mais claros iluminados por uma abertura



Fig.2 Problemas de conservação do Sítio Pequeno (Pedra do Cartório), remoção de galeria de cupim e vista panorâmica após a limpeza. Fonte: NAP-UFPI. natural no teto (chamada de clarabóia). A tradição oral atribui ao local um caráter fantasmagórico, de modo que os populares referem-se muito ao monumento, de forma lendária, como sendo um reino encantado. Segundo uma lenda corrente ainda hoje, reis e princesas realizavam ali festas barulhentas, cujos ruídos são ouvidos às vezes na calada da noite, por quem se arrisca a aproximar-se do “castelo”. Atualmente acontecem no local rituais católicos como missas, batizados e casamentos, além de rituais evangélicos e de umbanda. O monumento também recebe peregrinos que pagam promessas e acendem velas. Um dos fatos mais curiosos talvez seja o costume dos populares de fazer chá da Pedra do Castelo, pois a consideram milagrosa. É comum as pessoas raspem e/ou retirem fragmentos da rocha para fazer chá, na crença de ficarem curadas de males do corpo ou da alma¹¹⁻¹².

No entanto, fato é que o Sítio Pedra do Castelo (Fig. 3) revela a presença do homem pré-histórico através das pinturas e gravuras rupestres ali deixadas nas paredes e teto dos abrigos. Os artistas pré-históricos realizaram pinturas com as mais variadas formas, como grafismos puros e geometrizados, em diversas tonalidades de vermelho. Em alguns blocos do solo da área abrigada foram executadas gravuras, utilizando-se a técnica da raspagem, fato que sugere a presença de grupos culturais diferentes no mesmo sítio. Pelas condições de habitabilidade que oferece, acredita-se que o local deve ter sido usado como moradia¹¹⁻¹².



Fig.3 Vista panorâmica da Pedra do Castelo. Fonte: NAP-UFPI.

As práticas decorrentes da ocupação desordenada em tempos atuais, além de transformarem a Pedra do Castelo em cemitério e ponto de peregrinação, associadas à presença de animais domésticos, como suínos, caprinos e bovinos, revolveram o solo, danificando as camadas arqueológicas mais externas¹¹⁻¹².

Mesmo não havendo qualquer estrutura que ofereça um mínimo de apoio para o turista, há muito a Pedra do

Castelo consagrou-se como área de visitação pública, apesar de estar em área de propriedade particular. Centenas de pessoas visitam o local, geralmente em ônibus alugados. Essa prática tem agravado em muito os problemas de conservação, uma vez que o sítio não foi preparado para tal fim, nem tampouco há vigilância alguma, ficando o monumento geológico e as pinturas à mercê dos que desejam deixar marcada a sua passagem pelo local com alguma grafitação (Fig. 4 e Fig. 5). A gravidade de tal prática é tamanha, que praticamente não existem mais grafismos pré-históricos intactos¹¹⁻¹².



Fig.4 Limpeza de pichação feita com carvão. Pedra do Castelo. Fonte: NAP-UFPI.

• Pedra do Lagarto

A Pedra do Lagarto (também conhecida como Sítio do Camaleão), localizada-se nas coordenadas geográficas 4° 05' 50,7" de Latitude Sul e 41° 41' 39,2" de Longitude Oeste, a 190 metros em relação ao nível médio do mar, na área do PARNA de Sete Cidades aberta à visitação pública, e apresenta mais de 50 registros rupestres, com destaque para a figura zoomorfa de um grande lagarto (típica da Tradição Agreste), carimbos de mãos e vários grafismos puros (Fig. 6). Além das pinturas, há a presença de diversos problemas de conservação, dentre os quais alguns depósitos minerais (eflorescências salinas), ninhos de insetos (aranhas e cupins, Fig. 7 e

Fig. 8) e uma espessa camada de poeira recobrendo um dos painéis gráficos (provocada pela circulação de

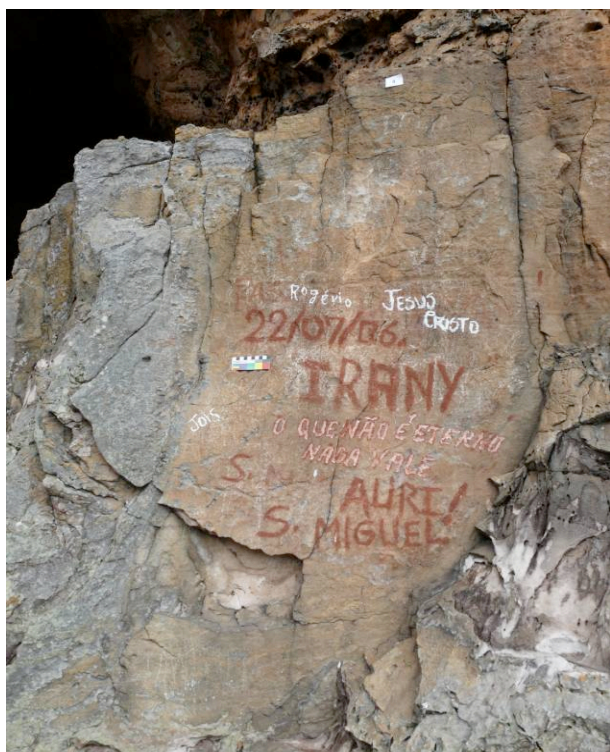


Fig.5 Limpeza de pichação feita com mineral vermelho. Pedra do Castelo. Fonte: NAP-UFPI.



Fig.6 Painel principal da Pedra do Lagarto. Fonte: NAP-UFPI.



Fig.7 Remoção de galeria de cupim sobre pinturas vermelhas e amarelas. Pedra do Lagarto. Fonte: NAP-UFPI.

veículos na antiga estrada que liga as cidades de Piracuruca e Piripiri e que passa dentro do PARNA). Esses depósitos de alteração estão impedindo a visualização de parte das pinturas, as quais foram elaboradas nas cores vermelha, amarela e tons de laranja, com predominância absoluta das tonalidades em vermelho.



Fig.8 Remoção de galerias de cupins com auxílio de compressas. Pedra do Lagarto. Fonte: NAP-UFPI.

Entre as espécies vegetais presentes no entorno e sobre o sítio, destacam-se o xique-xique, bromeliáceas (*Bromelia laciniosa* Mart.), cactáceas (*Cereus jamacaru* DC.) e pequenos arbustos. Isso é péssimo para a conservação do suporte rochoso, pois, como se sabe, as bromélias, por exemplo, se desenvolvem em locais de difícil ancoragem, como as superfícies das rochas.

A vegetação rasteira foi removida (Fig. 9), pois no período seco o risco de fogo é eminente e o objetivo é evitar o superaquecimento do paredão que porta os registros rupestres, bem como as manchas deixadas pela fuligem.

Nesse caso também foi possível a realização de sondagem (Fig. 9), para investigar a presença de vestígios de atividade humana em subsolo. As atividades de sondagem são sempre acompanhadas de coleta de amostras de sedimentos, visando a sua caracterização química e mineralógica.



Fig.9 Remoção da vegetação rasteira e sondagem, para busca de vestígios em subsolo. Pedra do Lagarto. Fonte: NAP-UFPI.

Nessa investigação vários parâmetros são de substancial importância, como os valores de pH e os teores das diferentes formas de fósforo, pois o pH permite prever a possibilidade de preservação de restos esqueléticos no seio dos sedimentos, ao passo que o fósforo é utilizado como marcador de atividade

humana antiga, na medida em que é aceita a premissa básica de que a deposição superficial de matéria orgânica, que contém fósforo orgânico, aumenta durante a ocupação humana.

Considerações Finais

A Conservação de Sítios de Arte Rupestre constitui-se em um capítulo especial dentro das Ciências da Conservação, na medida em que tanto os registros rupestres propriamente quanto o suporte rochoso possuem constituição química e mineralógica de alta complexidade. Talvez a mais importante entre todas as peculiaridades seja o fato desses sítios serem testemunhos únicos de uma atividade humana muito recuada no tempo, bem como o fato de cada sítio em si revelar-se como um caso único de patrimônio da humanidade, portanto, uma intervenção de conservação inapropriadamente pode destruir para sempre um testemunho que é único, além de ser um bem que pertence a toda a humanidade.

Nesse sentido, incisivamente, as intervenções devem ser efetuadas apenas após uma investigação exaustiva sobre o sítio, iniciando-se preferencialmente pelas intervenções mecânicas e somente depois de esgotadas as possibilidades mecânicas é que se deve utilizar algum eventual produto químico, idealmente o mais diluído possível.

Finalmente deve-se lembrar que:

- qualquer intervenção de conservação em sítios de arte rupestre pressupõe um posterior monitoramento, para evitar a reincidência dos problemas tratados e/ou o controle rigoroso do avanço dos agentes degradantes;
- a equipe de pesquisadores deve ser a mais heterogênea possível, contendo profissionais das mais variadas áreas do conhecimento humano.

Referências

- (1) Lage, M. C. S. M.; Cavalcante, L. C. D.; Gonçalves, A. S.; Fumdhamentos, **2007**, v. 1, n. 6, p. 115.
- (2) Figueiredo, D.; Puccioni, S. (Org.); Consolidação estrutural da Toca da Entrada do Pajauí: diagnóstico e proposta de intervenção. **2006**, Teresina: IPHAN, 123 p.
- (3) Lage, M. C. S. M.; Borges, J. F. Rocha Júnior, S.; Mneme – Revista de Humanidades, **2004/2005**, v. 6, n. 13, p. 1.
- (4) Lage, M. C. S. M.; Borges, J. F.; Com Ciência, **2003**, n. 47, setembro.
- (5) Lage, M. C. S. M.; Borges, J. F.; Clio Arqueológica, **2003**, v. 1, n. 16, p. 33.
- (6) Cavalcante, L. C. D.; Clio Arqueológica, **2009**, v. 24, n. 1, p. 119.
- (7) Lage, M. C. S. M.; Etude archéométrique de l'art rupestre du sud-est du Piauí – Brésil. **1990**. Tese (Doutorado em Arqueologia, Antropologia e Etnologia), Université Paris 1, Paris.
- (8) Mendes Junior, J. Q.; Sousa, E. A.; Cavalcante, L. C. D.; Lage, M. C. S. M.; Mneme – Revista de Humanidades, **2009**, v. 10, n. 25, p. 13.

- (9) Magalhães, S. M. C.; Rodrigues, P. R. A.; Oliveira, K. A. R.; Silva, F. J. L.; Fumdhamentos, **2010**, v. 1, n. 9, p. 1047.
- (10) Lage, M. C. S. M.; Oliveira, K. B. S.; Lage, A. L. M.; Mendes Junior, J. Q.; Sousa, M. C. P.; Fumdhamentos, **2010**, v. 1, n. 9, p. 1009.
- (11) Lage, M. C. S. M.; Silva, J. C.; Magalhães, S. M. C.; Cavalcante, L. C. D.; Martins, L.; Ferraro, L.; Clio Arqueológica, **2009**, v. 24, n. 2, p. 67.
- (12) Cavalcante, L. C. D.; Lage, M. C. S. M.; Santos, L. M.; Farias Filho, B. B.; Fontes, L. M.; Clio Arqueológica, **2007**, v. 1, n. 22, p. 215.
- (13) Alves, T. L.; Brito, M. A. M. L.; Lage, M. C. S. M.; Cavalcante, L. C. D.; Fabris, J. D.; Química Nova, **2011**, v. 34, n. 2, p. 181.
- (14) Lage, M. C. S. M.; Alencar, L. L.; Gomes, G. C.; Porto, F. R.; Rocha, E.; Silva, A. F. S.; Fumdhamentos, **2010**, v. 1, n. 9, p. 1029.
- (15) Lage, M. C. S. M.; Siqueira, A. C. C.; Neiva, D. M.; Veras, N. L. O.; Pinto, N. M. S.; Fumdhamentos, **2010**, v. 1, n. 9, p. 1021.
- (16) Pessis, A.-M.; Guidon, N.; Adoranten, **2009**, n. 1, p. 49.
- (17) Watanabe, S.; Ayta, W. E. F.; Hamaguchi, H.; Guidon, N.; La Salvia, E. S.; Maranca, S.; Baffa Filho, O.; Journal of Archaeological Science, **2003**, v. 30, p. 351.
- (18) Guidon, N.; Pessis, A.-M.; Parenti, F.; Guérin, C.; Peyre, E.; Santos, G. M.; Athena Review, **2002**, v. 3, n. 2, p. 42.
- (19) Deacon, J.; Journal of Archaeological Method and Theory, **2006**, v. 13, n. 4, p. 379.
- (20) Sousa, E. M. Parque Nacional de Sete Cidades – Piauí – Brasil: exame e análise química de pigmentos pré-históricos. **2002**. Dissertação (Mestrado em Química), Universidade Federal do Piauí, Teresina.
- (21) Lage, M. C. S. M.; Marques, M. Hugon, P.; Fumdhamentos, **2003**, v. 1, n. 3, p. 147.
- (22) Lage, M. C. S. M.; Revista do Patrimônio Histórico e Artístico Nacional, **2007**, v. 33, p. 95.
- (23) Ibiapina, M. S. A Toca do Joel: um exemplo de aplicação da química na conservação e preservação de um sítio arqueológico. **2007**. Dissertação (Mestrado em Química), Universidade Federal do Piauí, Teresina.
- (24) Cavalcante, L. C. D.; Abreu, R. R. S.; Lage, M. C. S. M.; Fabris, J. D.; Pinto, C. O. B. M.; Canindé – Revista do Museu de Arqueologia de Xingo, **2007**, n. 9, 239.
- (25) Cavalcante, L. C. D.; Arqueoquímica aplicada ao estudo de pigmentos, depósitos de alteração e paleossedimentos do Piauí. **2008**. Dissertação (Mestrado em Química), Universidade Federal do Piauí, Teresina.
- (26) Cavalcante, L. C. D.; Lage, M. C. S. M.; Pereira, M. C.; Fabris, J. D.; International Journal of South American Archaeology, **2008**, n. 3, p. 59.
- (27) Cavalcante, L. C. D.; Fontes, L. M.; Lage, M. C. S. M.; Etchevarne, C. A.; Fabris, J. D.; Canindé – Revista do Museu de Arqueologia de Xingó, **2008**, n. 11, p. 65.
- (28) Cavalcante, L. C. D.; Abreu, R. R. S.; Lage, M. C. S. M.; Fabris, J. D.; Revista de Arqueologia, **2008**, v. 21, n. 2, p. 41.

(29) Souza, M. C. P.; Caracterização químico-mineralógica de pigmentos de arte rupestre pré-histórica dos sítios Pedra Furada dos Picos e Letreiro do Ninho do Urubu. **2009**. Dissertação (Mestrado em Química), Universidade Federal do Piauí, Teresina.

(30) Cavalcante, L. C. D.; Lage, M. C. S. M.; Fabris, J. D.; Etchevarne, C. A.; Revista de Arqueologia, **2009**, v. 22, n. 2, p. 95.

(31) Cavalcante, L. C. D.; Abreu, R. R. S.; Lage, M. C. S. M.; Fundamentos, **2009**, v. 1, n. 8, p. 107.

(32) Fontes, L. M.; Caracterização espectroscópica de ocre, pinturas rupestres e depósitos salinos de sítios pernambucanos. **2010**. Dissertação (Mestrado em Química), Universidade Federal do Piauí, Teresina.

(33) Santos, L. M.; Análise químico-mineralógica de pinturas rupestres do sítio Salão dos Índios (Piauí-Brasil). **2010**. Dissertação (Mestrado em Química), Universidade Federal do Piauí, Teresina.

(34) Alves, T. L.; Os constituintes químico-mineralógicos de pigmentos de sítios de Pedro II. **2010**. Dissertação (Mestrado em Química), Universidade Federal do Piauí, Teresina.

(35) Cavalcante, L. C. D.; Abreu, R. R. S.; Lage, M. C. S. M.; Fabris, J. D.; Revista Brasileira de Arqueometria, Restauração e Conservação. (Aceito para publicação)

(36) Cavalcante, L. C. D.; Farias Filho, B. B.; Santos, L. M.; Fontes, L. M.; Lage, M. C. S. M.; Fabris, J. D.; Revista Brasileira de Arqueometria, Restauração e Conservação. (Aceito para publicação)

(37) Santos Júnior, V.; Mneme – Revista de Humanidades, **2005**, v. 6, n. 13, p. 1.

(38) Cartas Patrimoniais Nacionais e Internacionais. Disponíveis em: <www.icomos.org.br>. Acesso em: 28 jun. 2011.

(39) Lage, M. C. S. M.; Santos, J. C.; Nascimento, A. C. B. C.; In: REUNIÃO CIENTÍFICA DA SOCIEDADE DE ARQUEOLOGIA BRASILEIRA, 10., 1999, Recife. Resumos das comunicações... Recife: Sociedade de Arqueologia Brasileira, 1999. p. 171.

E-Mail do Autor

cavalcanteufpi@yahoo.com.br

FUMDHAMentos VIII

Número Especial - Dezembro 2009



Patrocínio:



IPHAN

CAIXA



PETROBRAS
AMBIENTAL



PETROBRAS



FUMDHAM© 2009

FUMDHAMentos VIII

Número Especial - Dezembro 2009

Editorial

Sumário

Sair

Publicação da Fundação Museu do Homem Americano

Diretora Presidente: Niède Guidon
Diretora Científica: Gabriela Martin Ávila
Diretora Financeira: Dorath Pinto Uchoa

FUMDHAMentos: Publicação da Fundação Museu do Homem Americano, número 8, 2009
Conselho editorial: Aداuto J.G. De Araújo et alii - São Raimundo Nonato (PI), FUMDHAM/Centro Cultural Sérgio Motta, 2009
fig., tab.

ISSN - 0104 - 351 X

1. Arqueologia - Brasil, Nordeste - Periódicos
2. Pré-história - Periódicos

Conselho Editorial

Adauto J.G. de Araújo - Fundação Oswaldo Cruz - FUMDHAM
Anne-Marie Pessis - FUMDHAM, Universidade Federal de Pernambuco
Claude Guérin - Centre des Sciences de la Terre, Université de Lyon, France - FUMDHAM
Gabriela Martin Ávila - FUMDHAM, Universidade Federal de Pernambuco
José Luiz da Mota Meneses - Universidade Federal de Pernambuco
Laure Emperaire - Institut Français de la Recherche en Coopération, ORSTOM - France - FUMDHAM
Marcia Chamé - Fundação Oswaldo Cruz - FUMDHAM
Maria Conceição Soares Meneses Lage - Universidade Federal do Piauí - FUMDHAM
Martine Faure - Laboratoire d'Anthropologie et d'Ethnologie, Université de Lyon 2 - France - FUMDHAM
Sílvia Maranca - Museu de Arqueologia e Etnologia da USP - FUMDHAM
Socorro Ferraz Barbosa - Universidade Federal de Pernambuco - FUMDHAM



As pesquisas associadas ao Parque Nacional Serra da Capivara
apresentadas neste volume foram parcialmente financiadas pelo CNPq

Edição: Elizabete Buco

Fundação Museu do Homem Americano
Centro Cultural Sérgio Motta - Bairro Campestre
64 770-000 São Raimundo Nonato - PI - Brasil
Tel.: 55 xx 89 - 3582 1612 Fax : 55 xx 89 3582 1293
email - fumdham@fumdham.org.br
site - www.fumdham.org.br



**Pigmentos pré-históricos e eflorescências
salinas da Toca do Estevo III**

**Luis Carlos Duarte Cavalcante, Renoir Rios de Sousa Abreu,
Maria Conceição Soares Meneses Lage**

PIGMENTOS PRÉ-HISTÓRICOS E EFLORESCÊNCIAS SALINAS

DA TOCA DO ESTEVO III

Luis Carlos Duarte Cavalcante¹, Renoir Rios de Sousa Abreu²,

Maria Conceição Soares Meneses Lage³

Introdução

As escavações realizadas na Área Arqueológica de São Raimundo Nonato têm fornecido uma variedade de vestígios, os quais estão sendo estudados na medida em que os recursos financeiros possibilitam tais investigações, e isso tem permitido avanços significativos no campo da paleontologia (Guérin e Faure, 2004a e 2004b; Faure *et al.*, 1999; Guérin e Faure, 1999; Guérin *et al.*, 1996), por exemplo, além de descobertas surpreendentes como o esqueleto do Sítio Toca dos Coqueiros (Lessa e Guidon, 2002) e os restos humanos da Toca do Gordo do Garrincho (Peyre *et al.*, 1998). A seqüência cronológica muito bem estabelecida com datações carbono 14 (Santos *et al.*, 2003; Parenti, 1996; Guidon e Delibrias, 1986), associada a uma diversidade de outros fatores como o aparecimento da cerâmica por volta de 8.900 anos, o polimento da pedra há 9.200 anos e a calcita na Toca da Bastiana (Guidon, 2004; Watanabe *et al.*, 2003), tem instigado a elaboração de rotas alternativas viáveis capazes de explicar o povoamento recuado do Continente Americano (Guidon, 2006; Valladas *et al.*, 2003; Guidon *et al.*, 2002).

Os estudos multi e interdisciplinares realizados neste enclave arqueológico têm contado com a participação da Arqueoquímica, investigando pigmentos (Lage, 1996 e 1990), depósitos de alteração (Cavalcante *et al.*, 2007 e Ibiapina, 2007) e paleosedimentos (Lage *et al.*, 2007 e 2006; Felice, 2006; Moraes, 2004), bem como compondo uma equipe de conservação de arte rupestre, responsável pela conservação dos sítios e pela preparação dos mesmos para visitação pública

O Sítio Toca do Estevo III

A Toca do Estevo III (também citada como Toca da Onça e Toca do Estevão III) foi descoberta em 1979, na região do Gongo, nas coordenadas UTML 781805 e UTMN 9045400 (Fig.1). O abrigo pintado (Fig.2), com extensão de 40 m de comprimento, posicionado no sentido norte-sul, com abertura para o oeste, possui água em um caldeirão localizado a 800 m (Arnaud *et al.*, 1984).

O objetivo deste trabalho foi estudar os pigmentos pré-históricos e eflorescências salinas do referido sítio, com a finalidade de fornecer dados que fundamentem futuros trabalhos de conservação

Metodologia

As microamostras de pigmentos e eflorescências salinas foram coletadas em pontos das pinturas já degradados utilizando-se ferramentas microcirúrgicas e armazenadas em sacos plásticos transparentes. Posteriormente essas amostras foram analisadas no Departamento de Química da UFPI e em laboratórios da UFMG utilizando-se as técnicas difração de raios X (DRX), espectroscopia de

energia dispersiva (EDS), microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de absorção molecular UV-visível, análise elementar e ensaios químicos qualitativos e de solubilidade com água destilada, nitrato de prata (AgNO_3), ácido clorídrico (HCl), álcool etílico, hidróxido de sódio (NaOH), ácido nítrico (HNO_3) e ácido sulfúrico (H_2SO_4).

O estudo morfológico das amostras foi realizado por MEV em um equipamento JEOL, JSM-840A, operando com tensão de 15 kV e corrente de 60 pA. Previamente as amostras foram colocadas em uma fita adesiva dupla face de carbono e então foram metalizadas com ouro ou grafite.

Os espectros EDS da análise com microsonda foram obtidos em um equipamento JEOL, JXA-8900RL, com energia de 15,0 keV, potencial de aceleração de 15,0 kV e corrente de feixe de 12 nA, fazendo-se prévia metalização das amostras com vapores de carbono.

O difratograma de raios X, método do pó, foi coletado em difratômetro Rigaku, Geigerflex, com tubo de cobalto

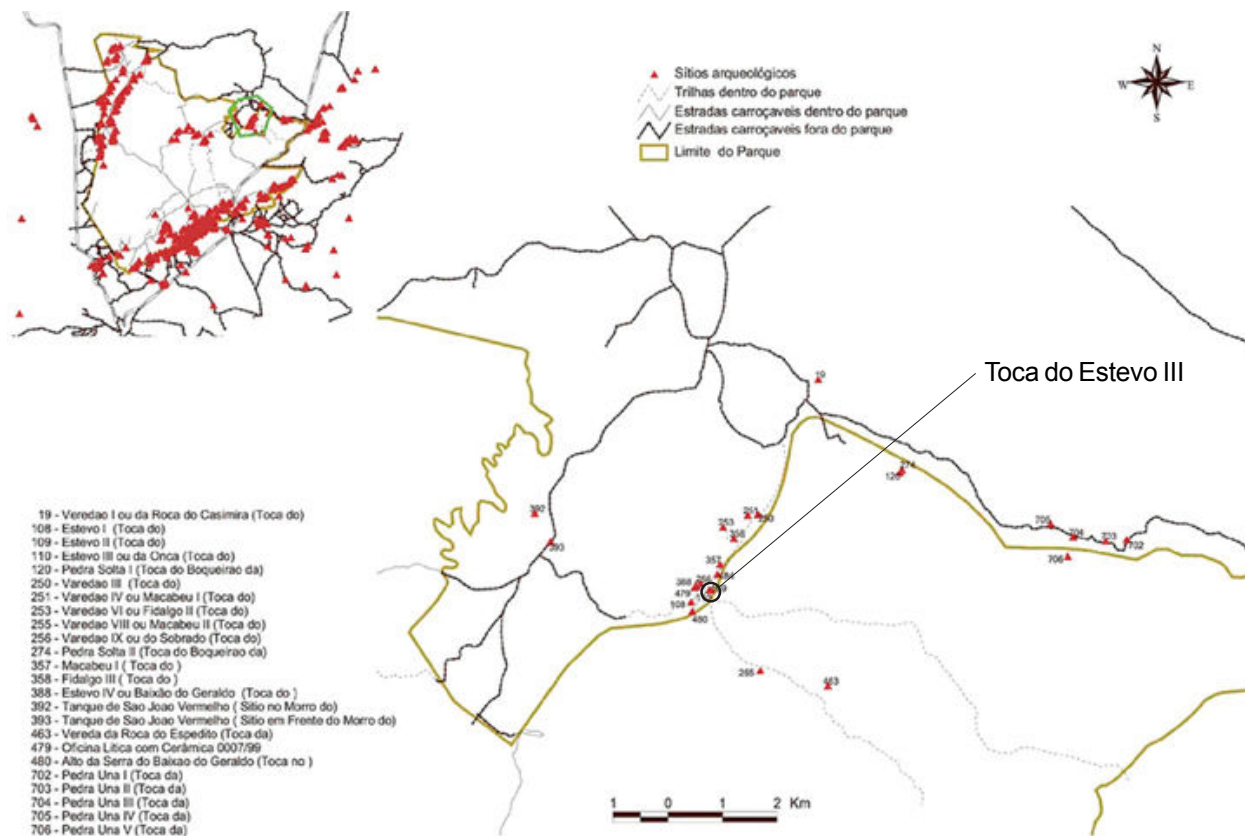


Fig. 1 - Localização do Sítio



Fig. 2 - Pintura rupestre da Toca do Estevo III

(Co K α), operando com tensão de 32,5 kV e corrente de 25,0 mA. A varredura foi feita no intervalo de 4 a 80° (2 θ), com velocidade de 4° (2 θ)/min.

As amostras de pigmentos foram submetidas a ataque ácido com HCl, por 3 horas, e o extrato obtido foi posto para reagir com tiocianato de amônio (NH₄SCN). Posteriormente, o produto colorido da reação com tiocianato em meio ácido foi analisado por espectroscopia de absorção molecular UV-visível, utilizando-se um espectrofotômetro Hitachi de feixe duplo no tempo, modelo U-3000, com cubetas de quartzo como recipientes para leitura das soluções.

A análise elementar foi realizada em um Analisador Elementar CHNS/O Perkin Elmer, 2400 series II.

O exame sob lupa binocular foi realizado em aparelho Zeiss, modelo Stemi 2000-C, com capacidade de aumento de até 50 vezes.

O corte estratigráfico foi feito mediante imersão das amostras de pigmentos em resina polyester. Após o corte transversal, as camadas pintadas foram observadas em um microscópio óptico Coleman.

Resultados e Discussão

Descrição das amostras sob lupa binocular:

A descrição das amostras sob lupa binocular está presente na Tabela 1 e foi realizada com diferentes aumentos, dependendo do tamanho da amostra.

Essa descrição preliminar ajudou a escolher técnicas adequadas para outras análises capazes de identificar a composição das amostras. Além disso, permitiu verificar, no caso de pinturas, se houve preparo do suporte rochoso para recebimento da camada pictórica, bem como constatar se o pigmento foi aplicado na forma líquida ou sólida.


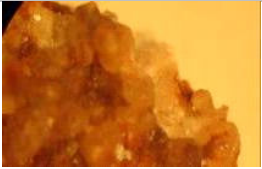

Código da amostra	Visualização sob a lupa (aumento)	Descrição
SCAP06.15	 (aumento 50 x)	Pigmento vermelho, escorrido sobre nódulos de quartzo, concentrando-se nas depressões entre os nódulos. Presença de sal ou ligante branco, entre os nódulos.
SCAP06.16	 (aumento 50 x)	Pigmento vermelho-escuro, disperso sobre nódulos de quartzo, apresentando concentrações bastante escuras (muito pigmento) nas depressões entre os nódulos. Os nódulos formam um conglomerado fortemente cimentado.
SCAP06.17	 (aumento 50 x)	Eflorescência salina branca, muito compacta, de superfície irregular, apresentando alguns poucos pontos escuros na superfície.

Tabela 1. Descrição das amostras sob lupa binocular.

Eflorescência salina branca, SCAP06.17

O difratograma de raios X (Fig.3) indicou presença de material amorfo e apresentou vários reflexos cristalinos, dentre os quais foi possível identificar o quartzo, análise qualitativa feita em comparação com a ficha JCPDS número 1-649 (JCPDS, 1980).

Na análise por EDS, além dos picos do silício (Si) e do oxigênio (O), atribuídos ao quartzo, também foram evidenciados sinais do alumínio (Al), cloro (Cl), potássio (K) e uma concentração muito pequena de enxofre (S) (Fig.4). A presença do cloro foi confirmada pela reação com AgNO_3 0,5 mol L^{-1} (com formação de precipitado branco leitoso, no extrato aquoso).

A análise elementar apontou a presença de aproximadamente 1,5% de carbono (C), 2% de hidrogênio (H) e 4,2% de nitrogênio (N).

A amostra de eflorescência salina foi solúvel em água destilada, HCl 3 mol L^{-1} , álcool etílico concentrado, NaOH 0,1 mol L^{-1} , HNO_3 1,0 mol L^{-1} e H_2SO_4 1,0 mol L^{-1} .

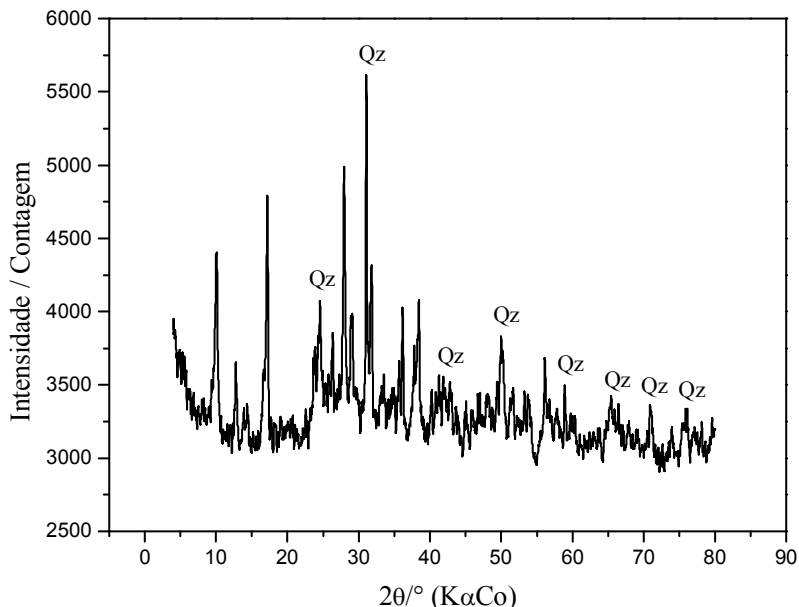


Fig. 3 - Difratograma de raios X da amostra SCAP06.17. Qz = quartzo.

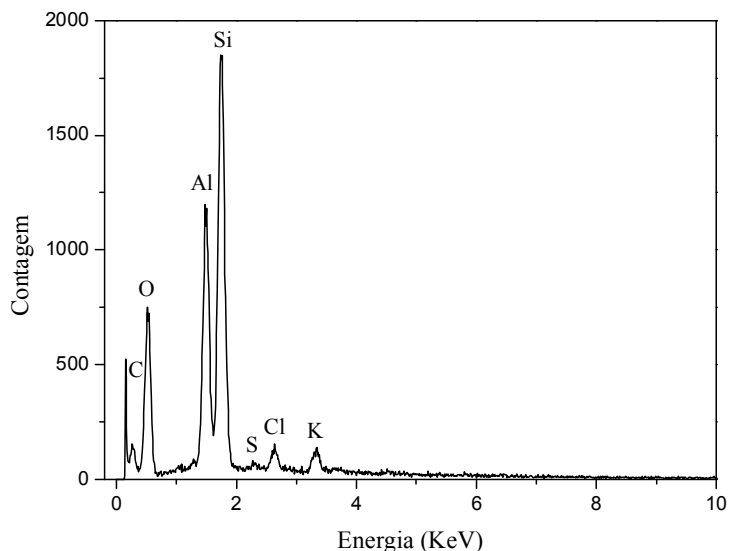


Fig. 4. - Espectro EDS da amostra SCAP06.17.

Pintura com pigmento vermelho-claro, SCAP06.15

A reação do pigmento em meio ácido com tiocianato produziu um complexo ferro-tiocianato de cor vermelho sangue, o qual, quando analisado por espectroscopia de absorção molecular UV-visível, mostrou uma banda de absorção próxima de 480 nm, bem conhecida na literatura (Skoog *et al.*, 2006), confirmando a presença do ferro no pigmento vermelho (Fig. 5).

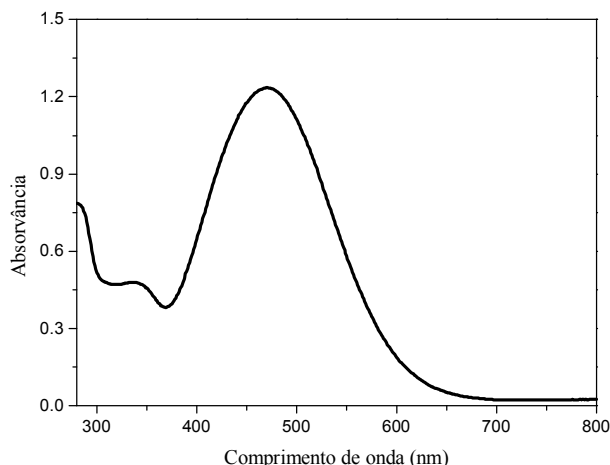


Fig. 5 - Espectro eletrônico da amostra SCAP06.15.

Além da espessura da camada pictórica, o corte estratigráfico permitiu observar que o suporte rochoso não foi preparado previamente para aplicação do pigmento. A penetração da tinta nas reentrâncias dos cristais de quartzo da rocha sugere que a pintura foi realizada pelos pré-históricos com o pigmento na forma líquida (Fig. 6).

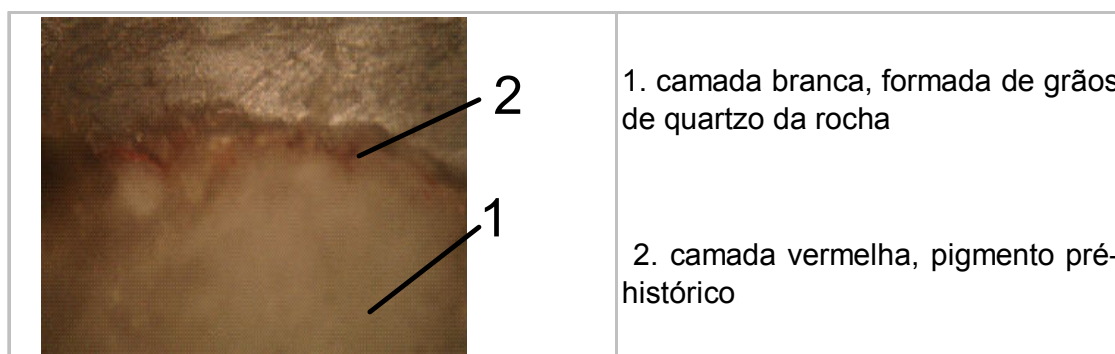


Fig. 6 - Corte estratigráfico da amostra SCAP06.15.

As micrografias evidenciaram as formas dos cristais de hematita, mineral responsável pela cor vermelha do ocre (Fig.7).

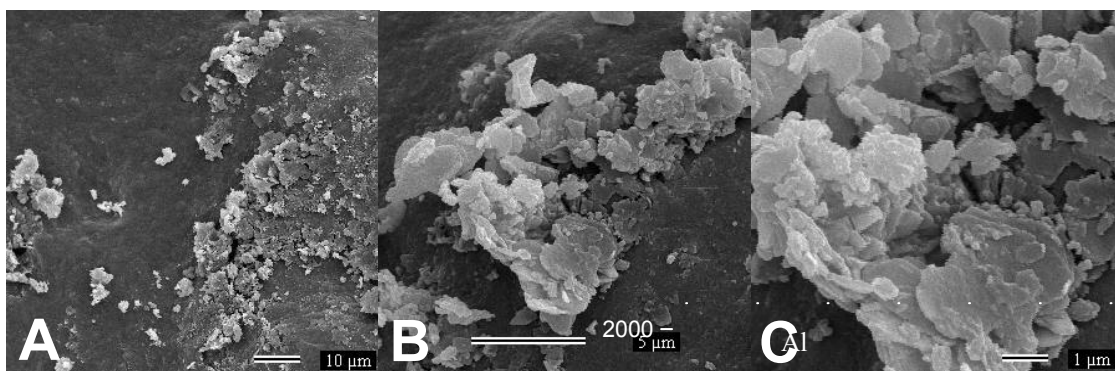


Fig. 7 - Micrografias da amostra SCAP06.15. Aumentos de, 1.000 (A), 5.000 (B) e 10.000 (C) vezes.

O espectro EDS (Fig.8) também apontou o ferro (Fe) na camada de pigmento e, exibiu sinais de silício (Si) e oxigênio (O), do quartzo da rocha, alumínio (Al), fósforo (P), potássio (K), cálcio (Ca) e titânio (Ti), provavelmente formando outros silicatos constituintes do suporte rochoso, embora o Ca e o K possam estar também associados à presença de fixadores do pigmento.

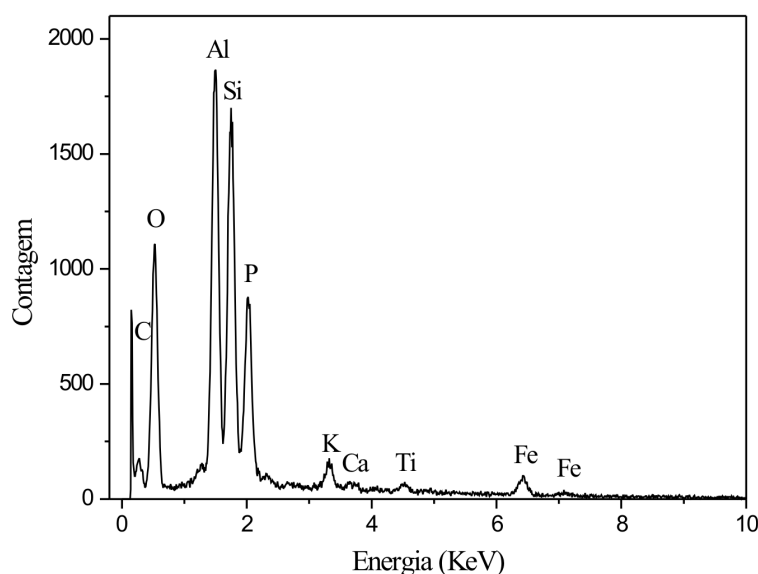


Fig. 8 - Espectro EDS da amostra SCAP06.15.

Considerações Finais

A rocha suporte é muito friável e possui granulometria finíssima rica em silicatos, de forma que o quartzo identificado na difração de raios X é constituinte da própria rocha e estava misturado com a eflorescência salina. A análise, mesmo a olho nu, permitiu observar que a eflorescência cristalizou misturada com microcristais oriundos da degradação natural do suporte.

Os ensaios de solubilidade, associados aos reflexos não identificados no difratograma de raios X, bem como à presença de material amorfo, além dos outros elementos presentes no espectro EDS, sugerem tratar-se de uma mistura de sais, dentre os quais está presente o cloreto de potássio (KCl).

Constatou-se que o pigmento vermelho presente nas pinturas possui ferro (Fe) em sua constituição e as análises por EDS e microscopia eletrônica de varredura indicam a presença de hematita, o principal constituinte do ocre vermelho.

O exame sob lupa binocular, associado ao corte estratigráfico, permitiu verificar que o pigmento foi aplicado na forma líquida e que não houve preparação do suporte rochoso para receber a camada pictórica.

¹ Bacharel em Química pela Universidade Federal do Piauí, mestrando em Química – UFPI.

² Graduando em Química - UFPI.

³ Doutora em Arqueoquímica pela Université de Paris I – Sorbonne, Professora do Departamento de Química da Universidade Federal do Piauí e pesquisadora do CNPq e da Fundação Museu do Homem Americano.

Agradecimentos

Os autores são gratos ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico - CNPq, pela concessão das bolsas de Iniciação Científica a R.R.S. Abreu, de Mestrado a L.C.D. Cavalcante e de Produtividade em Pesquisa a M.C.S.M. Lage. Agradecem também ao Depto. de Química da UFPI e aos laboratórios de Raios X, Análise Elementar (CHNS) e Microanálise da UFMG.

Referências Bibliográficas

ARNAUD, M.-B., EMPERAIRE, L., GUIDON, N., PELLERIN, J. 1984 *L'aire archéologique du sud-est du Piauí (Brésil)*. Paris: Éditions Recherche sur les Civilisations, v.1: le milieu et les sites.

CAVALCANTE, L.C.D., ABREU, R.R.S., LAGE, M.C.S.M., FABRIS, J. D.; PINTO, C.O.B.M. 2007 Eflorescências salinas na Toca do Boqueirão da Pedra Furada e Toca do Fundo do Baixão da Pedra Furada. *Canindé*, 2007. No prelo.

FAURE, M., GUÉRIN, C., PARENTI, F. 1999 Découverte d'une mégafaune holocène à la Toca do Serrote do Artur (aire archéologique de São Raimundo Nonato, Piauí, Brésil): A gruta do Serrote do Artur (área arqueológica de São Raimundo Nonato, Piauí, Brasil): datações holocênicas para megafauna de mamíferos. *C. R. Acad. Sci. Paris, Sciences de la terre et des planètes*, v. 329, p. 443-448.

FELICE, G. D. 2006 *Proposta metodológica para contribuir com os estudos geoarqueológicos paleoambientais: estudo de caso Maciço Calcário do Garrincho*. 2006. Tese (Doutorado em História) – Universidade Federal de Pernambuco. Recife.

GUÉRIN, C., FAURE, M. 2004^a *Scelidodon piauiense* nov. sp., nouveau Mylodontidae Scelidotheriinae (Mammalia, Xenarthra) du Quaternaire de la région du parc national Serra da Capivara (Piauí, Brésil). *C. R. Palevol*, v. 3, p. 35-42.

GUÉRIN, C., FAURE, M. 2004^b *Macrauchenia patachonica* Owen (Mammalia, Litopterna) de la région de São Raimundo Nonato (Piauí, Nordeste brésilien) et la diversité des Macrauchiidae pléistocènes. *Geobios*, v. 37, p. 516-535.

GUÉRIN, C., FAURE, M. 1999 *Palaeolama (Hemiauchenia) niedae* nov.sp., nouveau Camelidae du Nordeste brésilien et sa place parmi les Lamini d'Amérique du Sud. *Geobios*, v. 32, p. 629-659.

GUÉRIN, C., CURVELLO, M. A., FAURE, M., HUGUENEY, M., MOURER-CHAUVIRÉ, C. 1996 The Pleistocene fauna of Piauí (Northeastern Brazil): Palaeoecological and biochronological implications. *FUMDHAMentos*, v. 1, n. 1, p. 55-103.

- GUIDON, N. 2006 Pedra Furada: uma revisão. In: *Simpósio Internacional O POVOAMENTO DAS AMÉRICAS*, 2., 2006, São Raimundo Nonato. Artigos e resumos. São Raimundo Nonato: Fundação Museu do Homem Americano, p. 1-8.
- GUIDON, N. 2004 Serra da Capivara: uma reveladora riqueza arqueológica. *França Flash*, n. 39, jul. ago. set., p. 3-5.
- GUIDON, N., DELIBRIAS, G. 1986 Carbon-14 dates point to man in the Americas 32,000 years ago. *Nature*, v. 321, p. 769-771.
- GUIDON, N., PESSIS, A.-M., PARENTI, F., GUÉRIN, C., PEYRE, E., SANTOS, G. 2002 M. Pedra Furada, Brazil: paleoindians, paintings, and paradoxes, *Athena Review*, v. 3, n. 2, p. 42-52.
- IBIAPINA, M.S. 2007 *A Toca do Joel: um exemplo de aplicação da química na conservação e preservação de um sítio arqueológico*. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal do Piauí. Teresina.
- JCPDS 1980 Joint Committee on Powder Diffraction Standards, *Mineral Powder Diffraction Files Data Book*, Pennsylvania: Swarthmore.
- LAGE, M.C.S.M. 1996 Análise Química de pigmentos de arte rupestre do sudeste do Piauí. *Revista de Geologia*, v. 9, p. 83-96.
- LAGE, M. C. S. M. 1990 *Etude archéométrique de l'art rupestre du sud-est du Piauí – Brésil*. 1990, 407 f. Tese (Doutorado em Arqueoquímica) - Université de Paris I. Paris .
- LAGE, M. C. S. M., CAVALCANTE, L. C. D., SANTOS, J. S. 2007 Estudo químico de sedimentos arqueológicos do Parque Nacional Serra da Capivara, Piauí – Brasil. *FUMDHAMentos*, v. 1, n. 6, p. 106-114.
- LAGE, M.C.S.M., FABRIS, J.D., MORAES, B.C., CAVALCANTE, L.C.D. 2006 Análise química de sedimentos como indicador de ocupação humana pré-histórica no Parque Nacional Serra da Capivara. *Clio – Série Arqueológica*, v. 1, n. 20, p. 103-122.
- LESSA, A., GUIDON, N. 2002 Osteobiographic analysis of skeleton I, Sítio Toca dos Coqueiros, Serra da Capivara National Park, Brazil, 11,060 BP: First results. *American Journal of Physical Anthropology*, v. 118, n. 2, p. 99-110.
- MORAES, B.C. 2004 *A utilização da química como indicador de uma ocupação humana pré-histórica no PARNA Serra da Capivara*, 2004. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal do Piauí. Teresina .
- PARENTI, F. 1996 Questions about the upper Pleistocene Prehistory in Northeastern Brazil: Pedra Furada Rock Shelter in its Regional Context. *FUMDHAMentos*, v. 1, n. 1, p. 15-53.
- PEYRE, E., GUÉRIN, C., GUIDON, N., COPPENS, Y. 1998 Des restes humains pléistocènes dans la grotte du Garrincho, Piauí, Brésil. *C. R. Acad. Sci. Paris, Sciences de la terre et des planètes*, v. 327, p. 335-360.
- SANTOS, G. M., BIRD, M. I., PARENTI, F., FIFIELD, L. K., GUIDON, N., HAUSLADEN, P. A. 2003 A revised chronology of the lowest occupation layer of Pedra Furada Rock Shelter, Piauí, Brazil: the Pleistocene peopling of the Americas. *Quaternary Science Reviews*, v. 22, p. 2303-2310.
- SKOOG, D. A., WESD, M. T., HOLLER, F. J., CROUCH, S. R. 2006 *Fundamentos de Química analítica*, São Paulo: Pioneira Thomson Learning.
- VALLADAS, H., MERCIER, N., MICHAB, M., JORON, J. L., REYSS, J. L., GUIDON, N. 2003 TL age-estimates of burnt quartz pebbles from the Toca do Boqueirão da Pedra Furada (Piauí, Northeastern Brazil). *Quaternary Science Reviews*, v. 22, p. 1257-1263.
- WATANABE, S., AYTA, W. E.F., HAMAGUCHI, H., GUIDON, N., LA SALVIA, E.S., MARANCA, S., BAFFA FILHO, O. 2003 Some evidence of a date of first humans to arrive in Brazil. *Journal of Archaeological Science*, v. 30, p. 351-354.

Conservação de Sítios de Arte Rupestre: resultados preliminares do estudo químico de pigmentos e depósitos de alteração no sítio Toca do Pinga da Escada

Luis Carlos Duarte Cavalcante^{1,2},
Renoir Rios de Sousa Abreu²,
Maria Conceição Soares Meneses Lage²,
José Domingos Fabris¹

Resumo

Este trabalho apresenta resultados preliminares do estudo químico de pigmentos e depósitos de alteração do sítio de arte rupestre Toca do Pinga da Escada, Parque Nacional Serra da Capivara, Piauí, Brasil. Amostras foram investigadas por microscopia eletrônica de varredura, espectroscopia de energia dispersiva, espectroscopia de absorção no infravermelho com transformada de Fourier, análise elementar, espectroscopia de absorção molecular UV-Vis e reações de complexação com tiocianato. As pinturas vermelhas foram preparadas com hematita, $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$, e as manchas negra e esverdeada consistem essencialmente de líquens e carbonatos.

Palavras-chave: arqueoquímica; arte rupestre; pigmentos pré-históricos.

Abstract

This work presents preliminary results of the chemical study of pigments and deposits of alteration from the rock art site Toca do Pinga da Escada, Serra da Capivara National Park, Piauí, Brazil. Samples were studied using scanning electronic microscopy, energy dispersi-

¹ Departamento de Química, Universidade Federal de Minas Gerais, 31270-901 Belo Horizonte, Minas Gerais, Brasil. E-mail: cavalcanteufpi@yahoo.com.br

² Departamento de Química, Universidade Federal do Piauí, 64049-550 Teresina, Piauí, Brasil. Apoio: CNPq, CAPES e PAPEMIG.

ve spectroscopy, Fourier-transform infrared absorption spectroscopy, elemental analysis, molecular UV-Vis absorption spectroscopy, and complexation reactions with thiocyanate. The red paintings were prepared with hematite, $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$, and the greenish and negress spots consist essentially of lichens and carbonates.

Key words: archaeochemistry; rock art; prehistoric pigments.

Problemas de conservação de arte rupestre

O Piauí é conhecido internacionalmente devido aos milhares de sítios arqueológicos distribuídos ao longo de seu território, de forma que as pesquisas realizadas na região do Parque Nacional Serra da Capivara, em São Raimundo Nonato, desde 1970, sob a direção de Niéde Guidon (Guidon, 2008, 2007, 2004, 2003, 1984; Guidon et al., 2002; Arnaud et al., 1984), revelaram uma das maiores concentrações de sítios de arte rupestre do mundo.

A beleza e autenticidade das pinturas e gravuras rupestres estão sujeitas a vários problemas de conservação, tanto naturais quanto antrópicos (Lage et al., 2007; Figueiredo e Puccione, 2006; Lage et al., 2004/2005; Lage e Borges, 2003a, 2003b). A rocha suporte, em processo natural de degradação, está exposta à ação das chuvas, vento, sol, dentre outros fatores climáticos que provocam o aparecimento de eflorescência salina (depósito mineral) recobrimo as pinturas ou arrastando partículas do pigmento, além de ninhos de vespas, galerias de cupins e dejetos de animais típicos da região, como o mocó (*Kerodon rupestris*), por exemplo. A eflorescência salina ocorre quando a rocha perde água de composição com a evaporação, pois essa água migra e arrasta os sais para a su-

perfície, onde se depositam, cobrindo as pinturas e provocando a destruição da parede pintada. Esses depósitos salinos também podem resultar da água da chuva, que escorre do alto da parede e arrasta consigo sais solúveis ou insolúveis, pois ao evaporar deposita esses compostos na superfície rochosa.

Observa-se também corriqueiramente a presença de manchas escuras (depósitos de fuligem) oriundas quase sempre de queimadas no entorno dos suportes pintados ou gravados, bem como de líquens (manchas de cores variadas, em decorrência da associação simbiótica de fungos e algas ou cianobactérias), associados com a presença de umidade.

Plantas grimpantes, presas às rochas, também se constituem em grave problema de conservação, pois suas raízes abrem fissuras, ou preenchem aquelas já existentes no suporte, levando ao alargamento das mesmas e consequentemente causando deslocamentos, além de criarem um microclima favorável à proliferação de microorganismos, bem como podendo avançar sobre os painéis, recobrimo as pinturas pré-históricas.

Dada a diversidade de problemas supracitados, faz-se necessário o uso de técnicas analíticas cada vez mais avançadas, no sentido de conhecer as características químicas, mineralógicas e microbiológicas, tanto das pinturas quanto dos diferentes depósitos de alteração que impedem a leitura dos painéis gráficos.

O objetivo do presente artigo é relatar os resultados preliminares do estudo químico de pigmentos e depósitos de alteração do sítio de arte rupestre Toca do Pinga da Escada.

O sítio estudado

A Toca do Pinga da Escada está situada sob as coordenadas UTM L 755158 e UTM N

9053160, a 387 m de altitude em relação ao nível do mar. É um sítio de pinturas e gravuras rupestres, realizadas no paredão de um estreito *canyon*, que foi um dos afluentes da margem direita do rio fóssil da Serra Branca. A base do paredão, onde estão os painéis de arte rupestre, é protegida por um pequeno teto que forma um abrigo sob rocha de dimensões mínimas, de forma que a linha de chuva passa a 5 m do paredão (Guidon et al., 2007).

A equipe de conservação de arte rupestre assinalou um problema afetando os painéis pictóricos da Toca do Pinga da Escada: a umidade, durante a estação chuvosa, permite o crescimento de líquens sobre gravuras e pinturas (Fig.1). Durante a seca, os líquens morrem e formam

uma película negra que cobre as figuras. Além disso, a parte superior do paredão está muito erodida e nas fendas se desenvolveram vegetais. As raízes de algumas dessas plantas desceram e atingiram a área com arte rupestre (Guidon et al., 2007).

Materiais e Métodos

As amostras de pigmentos e depósitos de alteração (Tabela 1) foram coletadas, etiquetadas e armazenadas em sacos plásticos adequados. A massa das amostras de pigmentos foi da ordem do miligrama e a amostragem foi feita de preferência em áreas já degradadas, visando manter ao máximo a integridade das pinturas que constituem os painéis pré-históricos (Fig. 2).



Fig. 1 - Mancha escura recobrimdo as pinturas

Tabela 1 - Amostras de pigmentos e depósitos de alteração.

Amostra	Descrição
SCAP.06.10	Pigmento vermelho-escuro
SCAP.06.11	Pigmento vermelho-médio
SCAP.06.12	Mancha preta
SCAP.06.13	Mancha verde

As amostras coletadas foram analisadas com as técnicas microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de energia dispersiva (EDS), espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), análise elementar e espectroscopia de absorção molecular UV-visível, esta última

precedida de reação de complexação com tiocianato. Além disso, foram realizados exames sob lupa binocular e microscópio óptico, corte estratigráfico e ensaios analíticos qualitativos, para verificar a presença do íon carbonato.

As micrografias de MEV foram obtidas em um equipamento JEOL, modelo



Figura 2 - Coleta de amostra de pigmento

JSM-840A, operando com tensão de 15 kV e corrente de 60 pA. Previamente as amostras foram depositadas em fita de carbono dupla face e em seguida levadas para um evaporador a vácuo Hitachi, modelo HUS-4GB, no qual se fez passar uma corrente de 40-50 A, para evaporar carbono e formar uma película de espessura de ~250 Å. O vácuo aplicado foi da ordem de 2×10^{-5} a 2×10^{-6} torr de pressão e a camada de carbono foi depositada com a função de permitir a passagem da corrente elétrica e dissipar calor.

Os espectros EDS foram coletados em um equipamento JEOL, modelo JXA-8900RL, com energia de 15,0 keV, potencial de aceleração de 15,0 kV e corrente de feixe de 12 nA. Neste caso também as amostras foram previamente preparadas com uma película de carbono.

O espectro infravermelho foi registrado em pastilha de KBr, usando um Spectrum BX FTIR Spectrometer da Perkin Elmer. A varredura foi realizada na faixa de 4.000 a 400 cm^{-1} , com 64 scans.

A porcentagem de carbono foi determinada em um analisador elementar CHNS/O Perkin Elmer, modelo 2400 Series II, com as amostras acondicionadas em cadinhos de estanho.

A análise química qualitativa para verificar a presença do ferro consistiu de ataque ácido com HCl 6 mol L⁻¹, durante 3 horas, e posterior acréscimo do agente complexante, NH₄SCN 1 mol L⁻¹. O produto resultante da reação foi investigado por espectroscopia de absorção molecular UV-visível. Os espectros eletrônicos foram coletados em um espectrofotômetro Hitachi de feixe duplo no tempo, modelo U-3000, operando com lâmpadas de deutério e tungstênio, troca de lâmpadas em $\lambda = 350,00$ nm, abertura de fenda de 1 nm, voltagem de 200 V e cubetas de quartzo de 1 cm de caminho óptico, como recipientes para leitura das amostras. As varreduras foram realizadas no intervalo de 1.000 a 200 nm, com velocidade

de 600 nm min⁻¹, obedecendo a intervalos de amostragem de 1 nm.

O exame sob lupa binocular foi realizado em um equipamento Zeiss, modelo Stemi 2000-C, com capacidade de aumento de até 50 vezes.

Para a obtenção dos cortes estratigráficos, as amostras de pigmento foram imersas em uma resina, obtida pela mistura do monômero metil metacrilato com o polímero metil metacrilato, e após corte transversal e polimento com solução de hidróxido de alumínio, as camadas pintadas foram observadas em um microscópio óptico Coleman, modelo XSZ.

O ensaio para o carbonato consistiu em um ataque ácido às amostras com algumas gotas de HCl 6 mol L⁻¹, provocando borbulhamento em decorrência do desprendimento de gás carbônico (Baccan et al., 1990).

Resultados e Discussão

A amostra SCAP.06.11 examinada sob lupa binocular evidenciou presença de manchas escuras recobrando parte da pintura (Fig. 3A) e o corte estratigráfico permitiu observar a presença de nódulos de quartzo, cimentados em uma matriz leitosa muito compacta, compondo o suporte rochoso, além da espessura da camada de pigmento pré-histórico, a qual apresenta-se na forma de um filme descontínuo (Fig. 3B). Essas observações indicaram que não houve preparação prévia da área rochosa para aplicação da tinta.

Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura mostraram mais detalhes da morfologia dessa amostra de pintura, revelando concentrados de hematita (Fig. 3 C e D) semelhantes aos reportados por Pourghahramani e Forssberg (2007).

A análise por espectroscopia de energia dispersiva (Fig. 3E) exibiu sinais de silício (Si) e oxigênio (O), que constituem o quartzo da ro-

cha, e apontou também a presença de alumínio (Al), magnésio (Mg), potássio (K), cloro (Cl), enxofre (S) e fósforo (P), atribuídos, em parte, a silicatos e em parte a depósitos de alteração. Há ainda um diminuto sinal do ferro (Fe).

Porções da amostra foram submetidas a ataque ácido e postas para reagir com tiocianato,

produzindo o complexo ferro-tiocianato, confirmando assim a presença do ferro no pigmento vermelho-médio (Fig. 3F). Contudo, um ensaio analítico semelhante, feito apenas no suporte rochoso, comprovou que a rocha também é rica em ferro. O espectro eletrônico desse complexo de transferência de carga caracteriza-se por

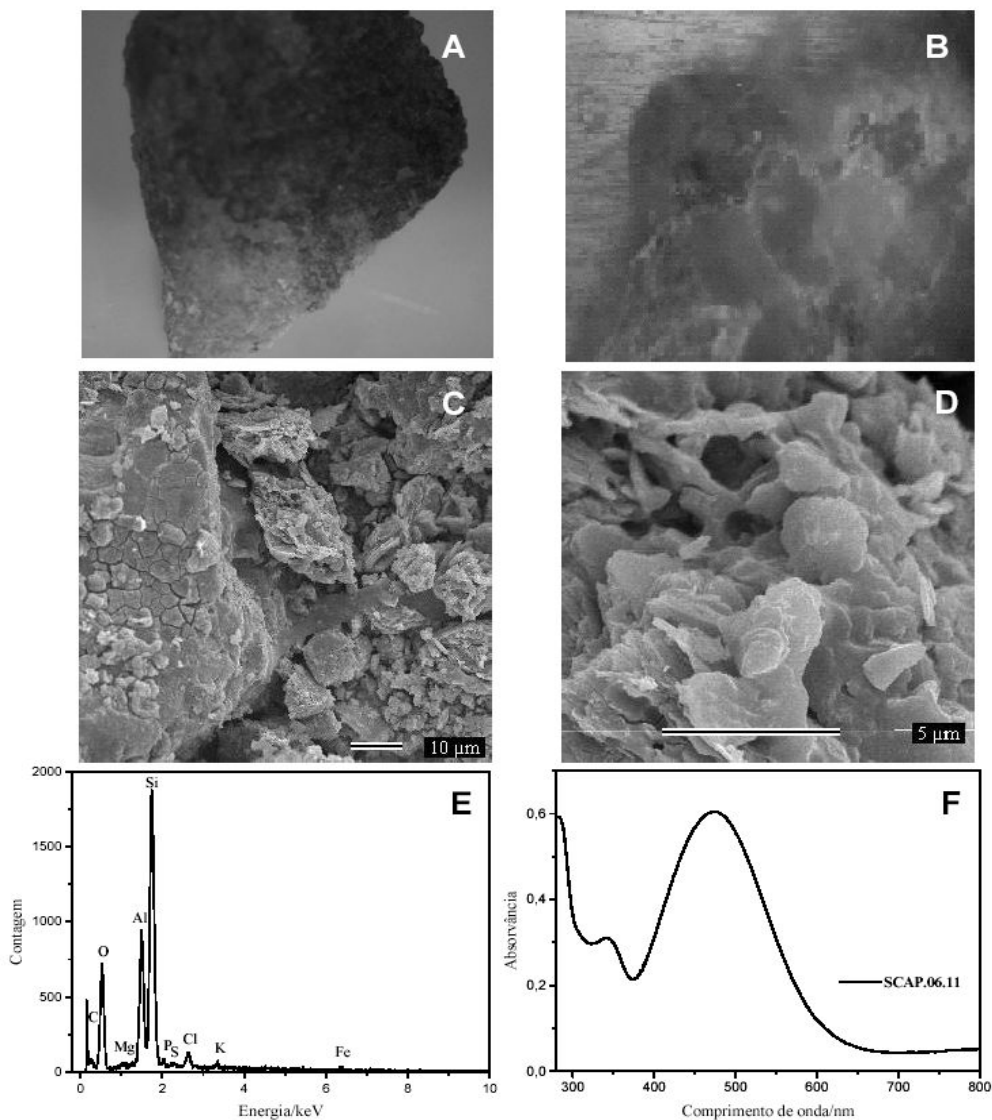


Fig. 3 - Amostra SCAP.06.11. A: imagem de lupa com aumento de 20X; B: corte estratigráfico; C e D: micrografias de MEV com aumentos de 1.000(C) e 7.000(D) vezes; E: espectro EDS; F: espectro eletrônico.

apresentar uma banda com máximo de absorção próximo de 480 nm (Skoog et al. 2006).

A amostra de pintura com pigmento vermelho escuro, SCAP.06.10, também foi submetida à reação com tiocianato e posterior análise por espectroscopia de absorção molecular UV-visível. A Fig. 4B mostra o espectro eletrônico que confirmou a presença do ferro.

O estudo por espectroscopia de energia dispersiva da amostra de mancha preta, SCAP.06.12, curiosamente indicou uma alta concentração de cálcio (Ca), fósforo (P) e enxofre (S), bem como sinais de silício (Si) e oxigênio (O), atribuídos ao quartzo da rocha, carbono (C), alumínio (Al), potássio (K), magnésio (Mg) e sódio (Na) (Figura 5 A e B).

O estudo sob lupa binocular (Fig. 5C) revelou alguns pontos brancos, sugerindo que por baixo da mancha preta, poderia haver outro depósito de alteração.

Como relatado antes, Guidon e colaboradoras (Guidon et al., 2007) reportaram manchas pretas e verdes como um grave problema de conservação de arte rupestre na Toca do Pinga da Escada, pois, como consequência da umidade, elas estão avançando cada vez mais sobre as pinturas e gravuras rupestres.

Um ataque ácido com HCl 6 mol L⁻¹

provocou borbulhamento intenso, indicando presença de carbonato e dispersando o material preto no seio da solução. Ao final do ataque ácido, a superfície da rocha ficou exposta (Fig. 5D).

Além disso, a análise elementar constatou a presença de carbono, comprovando que o pico deste elemento nos espectros EDS não deve ser atribuído apenas ao processo de metalização, mas que parte dele é oriunda da mancha preta.

Os sinais de enxofre e fósforo sugerem a presença de restos orgânicos compondo a mancha preta, possivelmente um biofilme de líquens.

A complexação de metais por ácidos líquênicos tem significado importante em processos de desgaste de minerais e rochas que atuam como substrato de líquens. Devido a isso os líquens podem extrair de seus substratos de crescimento os minerais que são necessários ao seu metabolismo. Os cátions inorgânicos podem ser provenientes não somente de substratos de crescimento, mas, também, da contribuição atmosférica e de precipitações (Honda e Vilegas, 1998).

A presença do cálcio, provavelmente na forma de carbonato, parece ser resultante da

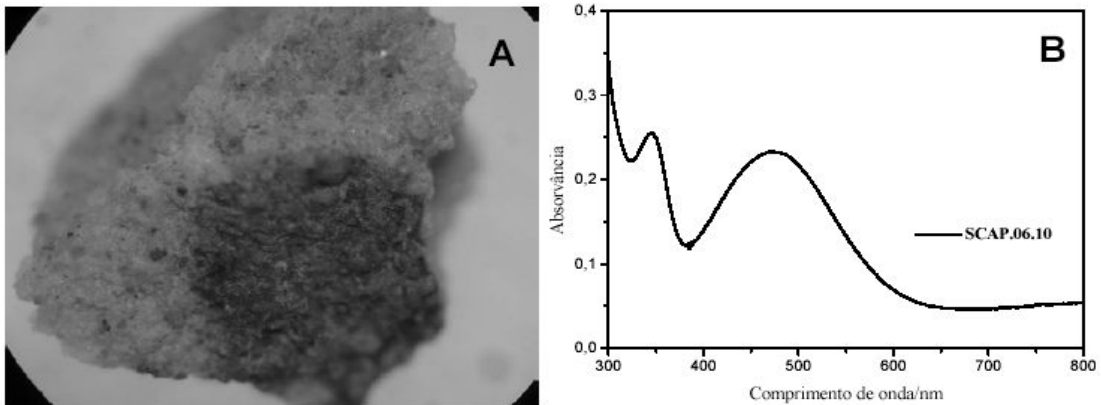


Fig. 4 - Amostra SCAP.06.10. A: imagem de lupa com aumento de 32X; B: espectro eletrônico

ação dos ácidos liquênicos, os quais frequentemente contêm grupos polares tais como OH, COOH, e CHO que favorecem a complexação de cátions.

A amostra de mancha verde, SCAP.06.13 (Fig. 6A), também foi submetida a ataque ácido, contudo não foi verificado nenhum borbulhamento, indicando assim ausência de carbonato.

Os resultados de análise elementar para essa amostra também apontaram presença de carbono.

No mesmo trabalho sobre a Toca da Pinga da Escada, Guidon e colaboradoras (Guidon et al., 2007) associaram o aparecimento das manchas verdes ao período das chuvas e das pretas ao período de seca.

Essa informação associada aos dados obtidos neste trabalho permite apontar para a secreção do ácido oxálico, o qual dissolve o carbonato de cálcio - que muitas vezes cristaliza perto ou mesmo no interior do talo liquênico e, eventualmente, acaba por matar o líquen (Sousa et al., 2005). Essa suposição é favorável ao fato da presença do carbonato de cálcio apenas na mancha preta (biofilme de líquens mortos) e da ausência deste sal na mancha verde (biofilme de líquens em atividade).

O espectro FTIR da amostra SCAP.06.11 (Fig. 6B) revelou bandas características da hematita ($\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$) em 468 e 512 cm^{-1} (Mortimore et al., 2004), indicando que o ferro presente na pintura de cor vermelho-médio encontra-se nessa fase mineral.

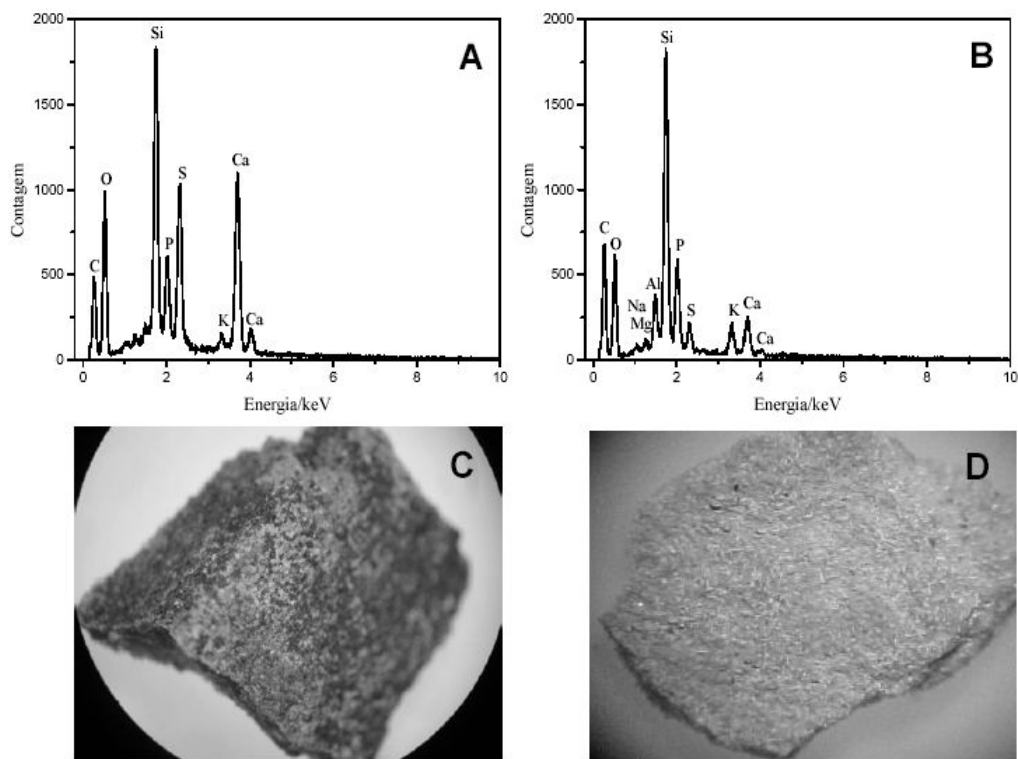


Fig. 5 - Amostra SCAP.06.12. A e B: espectros EDS; C e D: imagens de lupa mostrando a mancha preta (C) e a superfície rochosa após o ataque ácido (D).

Conclusões

A espectroscopia de absorção na região do infravermelho e a microscopia eletrônica de varredura indicaram que as pinturas vermelhas da Toca do Pinga da Escada foram realizadas com hematita ($\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$).

Os exames físicos revelaram que não houve preparação do suporte para aplicação da camada pictórica e que o pigmento encontra-se na forma de um filme descontínuo.

A análise da mancha preta apontou ele-

vados teores de cálcio, fósforo e enxofre e o ataque ácido evidenciou carbonato, indicando a presença de uma película salina por baixo da mancha preta. A camada de sal provavelmente é composta de carbonato de cálcio.

Em síntese, as evidências sugerem que as manchas verde e preta, presentes na Toca do Pinga da Escada, são oriundas de líquens. Os indícios são de que o depósito salino esteja mantendo os líquens verdes e compondo o biofilme preto juntamente com os líquens mortos.

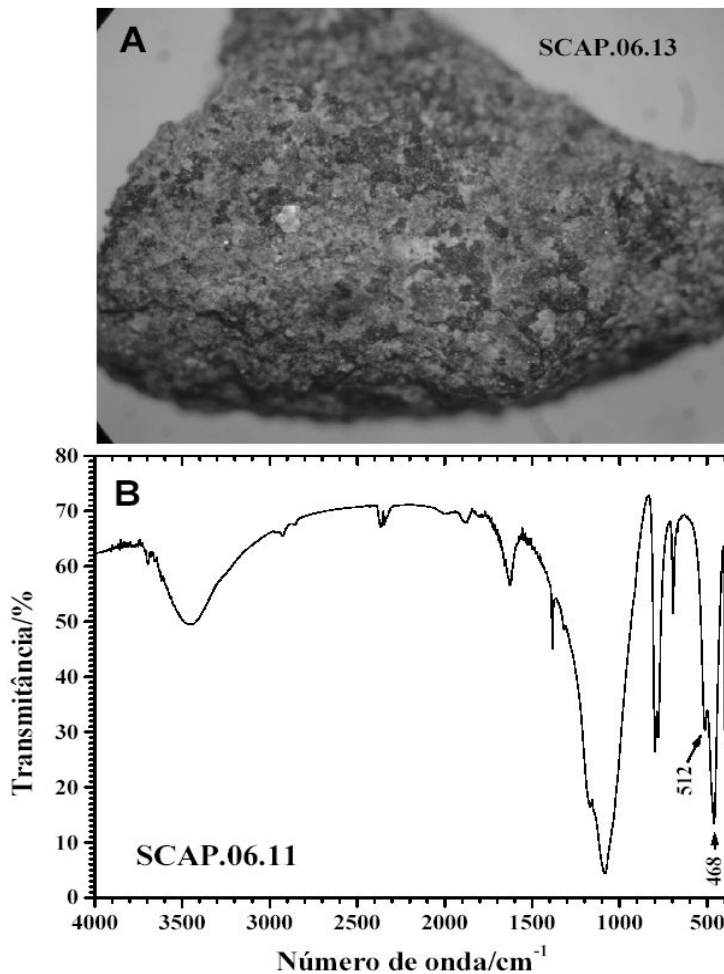


Fig. 6 A: imagem de lupa da amostra SCAP.06.13, Aumento de 25X; B: espectro FTIR da amostra SCAP.06.11.

Referências Bibliográficas

- ARNAUD, M.B. et al. 1984. *L'Aire archéologique du sud-est du Piauí (Brésil)*. Paris, Éditions Recherche sur les Civilisations, v. 1: le milieu et les sites, "Synthèse" n. 16.
- BACCAN, N. et al. 1990. *Introdução à semimicroanálise qualitativa*. 4 ed., Campinas, Editora da Unicamp.
- FIGUEIREDO, D.; PUCCIONI, S. (Org.). 2006. *Consolidação estrutural da Toca da Entrada do Pajaiú: diagnóstico e proposta de intervenção*. Teresina, IPHAN.
- GUIDON, N. 1984. Reflexões sobre o povoamento da América. *Dédalo*, 23:153-162.
- _____. 2003. Arqueologia da região do Parque Nacional Serra da Capivara – Sudeste do Piauí. *Com Ciência*, 47, setembro.
- _____. 2004. Serra da Capivara: uma reveladora riqueza arqueológica. *França Flash*, 39:3-5.
- _____. 2007. Parque Nacional Serra da Capivara: modelo de preservação do patrimônio arqueológico ameaçado. *Rev. Patrimônio Histórico e Artístico Nacional*, 33:75-93.
- _____. 2008. Pedra Furada: uma revisão / Pedra Furada: une mise au point / Pedra Furada: a revision. *Fundamentos*, 1(7):379-403.
- GUIDON, N.; BUCO, C. A; IGNÁCIO, E. 2007. Toca do Pinga da Escada - nota prévia. *Fundamentos*, 1(6):39-51.
- GUIDON, N. et al. 2002. Pedra Furada, Brazil: paleoindians, paintings, and paradoxes, *Athena Review*, 3(2):42-52.
- HONDA, N. K.; VILEGAS, W. 1998. A química dos líquens. *Quim. Nova*, 21(6):110-125.
- LAGE, M. C. S. M.; BORGES, J. F. 2003a. A conservação de sítios de arte rupestre e a necessidade de profissionais especializados: um exemplo de formação de especialistas. *Com Ciência*, 47, setembro.
- _____. 2003b. A teoria da conservação e as intervenções no Sítio do Boqueirão da Pedra Furada, Parque Nacional Serra da Capivara- PI. *Clio Arqueológica*, 1(16):33-47.
- LAGE, M. C. S. M.; BORGES, J. F. ROCHA JÚNIOR, S. 2004/2005. Sítios de registros rupestres: monitoramento e conservação. *Mneme – Rev. Humanidades*, 6(13):1-24.
- LAGE, M. C. S. M.; CAVALCANTE, L. C. D.; GONÇALVES, A. S. 2007. Intervenção de conservação no Sítio Pequeno, Parque Nacional de Sete Cidades, Piauí – Brasil. *Fundamentos*, 1(6):115-124.
- MORTIMORE, J. L. et al. 2004. Analysis of red and yellow ochre samples from Clearwell Caves and Çatalhöyük by vibrational spectroscopy and other techniques. *Spectrochim. Acta A*, 60:1179-1188.
- POURGHAMRAMANI, P.; FORSSBERG, E. 2007. Effects of mechanical activation on the reduction behavior of hematite concentrate. *Int. J. Miner. Process.*, 82:96-105.
- SKOOG, D. A. et al. 2006. *Fundamentos de Química analítica*. Campinas, Pioneira Thomson Learning.
- SOUSA, V.; PEREIRA, F. D.; BRITO, J. de. 2005. Rebocos tradicionais: principais causas de degradação. *Engenharia Civil*, 23:5-18.

ANÁLISE QUÍMICA DE PIGMENTO VERMELHO DO SÍTIO DE ARTE RUPESTRE SERRA DAS PARIDAS I, BAHIA, BRASIL

LUIS CARLOS DUARTE CAVALCANTE*

LAIANE DE MOURA FONTES**

MARIA CONCEIÇÃO SOARES MENESES LAGE***

CARLOS ALBERTO ETCHEVARNE****

JOSÉ DOMINGOS FABRIS*****

ABSTRACT

This work presents the chemical study of red pigment of the Serra das Paridas rock art site, Bahia State, Brazil. The pigment was studied using X-ray diffraction (XRD), energy dispersive spectroscopy (EDS), scanning electronic microscopy (SEM), complexation reaction with thiocyanate and UV-Vis absorption spectroscopy. The results confirmed the presence of the iron, probably in the form of red ochre, that consist mainly of hematite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$).

Palavras chave

Arqueoquímica; Serra das Paridas I; Hematita.

* Aluno de Mestrado em Química (UFPI) e bolsista do CNPq. Depto. de Química, Centro de Ciências da Natureza, Universidade Federal do Piauí, Bairro Ininga 64049-550 Teresina – PI. cavalcanteufpi@yahoo.com.br

** Aluna de Graduação em Química (UFPI) e bolsista de Iniciação Científica do CNPq.

*** Coordenadora do Núcleo de Antropologia Pré-Histórica e Professora do Depto. de Química da UFPI. Bolsista de Produtividade em Pesquisa do CNPq e Pesquisadora da FUMDHAM. meneses.lage@hotmail.com

**** Professor adjunto do Departamento de Antropologia e Etnologia da UFBA e Bolsista de Produtividade em Pesquisa do CNPq.

***** Professor titular do Depto. de Química da UFMG e Bolsista de Produtividade em Pesquisa do CNPq.

INTRODUÇÃO

O estado da Bahia possui muitos vestígios arqueológicos, havendo algumas áreas já bastante exploradas e com um número significativo de sítios catalogados, um exemplo é a Região Arqueológica de Central, cobrindo aproximadamente 270.000 km², substancialmente rica em remanescentes de ocupação humana (Locks e Beltrão, 2002; Beltrão et al., 2002; Zaroni e Beltrão et al., 2001; Folly et al., 2001; Beltrão et al., 1999; Beltrão, 1996; Beltrão et al., 1995-1996).

Um estudo relativamente recente tenta retirar dos escombros do esquecimento alguns trabalhos desenvolvidos entre os anos de 1950 e 1990 (Costa, 2005a e 2005b), mas deixa emergir nas entrelinhas que alguns estudos ainda permanecem nas sombras ou mesmo que se perderam para sempre. Além disso, verifica-se que nos últimos anos muitos esforços têm sido feitos no sentido de se alcançar uma maior compreensão da pré-história dessa região (Bitencourt, 2004; Silva, 2003; Fernandes, 2002; Beltrão et al., 2001; Silva e Beltrão, 2001; Silva, 1999).

Apesar do volume considerável de investigações arqueológicas, ainda não haviam estudos sobre a composição química dos pigmentos de arte rupestre, de forma que o objetivo deste artigo é apresentar os resultados do estudo químico do pigmento vermelho do Sítio Serra das Paridas I.

A escolha deste sítio aconteceu em decorrência da inclusão da Serra das Paridas nos roteiros de visitação da Chapada Diamantina (<http://viagem.uol.com.br>), pois trata-se de uma informa o essencial aos visitantes que sempre indagam sobre a composi o química dos pigmentos e a idade em que as pinturas pr -históricas foram realizadas. Além disso, há a necessidade de realizar trabalhos preventivos de conserva o.

O SÍTIO SERRA DAS PARIDAS I

O Sítio Serra das Paridas I (coordenadas 24L 0255793 e 8634088)   um complexo constituído de cinco abrigos, localizado no Povoado de Tanquinho, região da Chapada Diamantina, município de Len ois (BA) (Figura 1), a 751 metros de altitude em rela o ao nível do mar. Os abrigos possuem painéis representando antropomorfos, zoomorfos, fitomorfos e geométricos pintados nas cores vermelha, amarela, preta e

branca, os quais estão expostos à ação do sol, chuva e vento, além de vários outros agentes de degradação.



Figura 1. Mapa da Bahia com destaque para o município de Lençóis.

PARTE EXPERIMENTAL

A amostra de pigmento vermelho coletada foi analisada nos laboratórios da Universidade Federal do Piauí e Universidade Federal de Minas Gerais, após a obtenção de várias subamostras a partir dela.

A abertura da amostra foi feita com ataque ácido, ao pigmento, usando HCl 6 mol L^{-1} , durante 21 h. Após acréscimo do agente complexante, NH_4SCN 1 mol L^{-1} (Baccan, et al., 1990), o produto colorido da reação foi analisado por espectroscopia de absorção molecular UV-visível, utilizando-se um espectrofotômetro Hitachi de feixe duplo no tempo, modelo U-3000, com cubetas de quartzo de 1 cm de caminho óptico como recipientes para leitura da amostra.

A espectroscopia de energia dispersiva (EDS) foi realizada com um equipamento JEOL, modelo JXA-8900RL, com energia de 15,0 keV, potencial de aceleração de 15,0 kV e corrente de feixe de 12 nA, sendo que a amostra foi previamente metalizada com carbono.

As micrografias coletadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram obtidas com um equipamento JEOL, modelo JSM-840A, operando com tensão de 15 kV e corrente de 60 pA, metalizando-se previamente a amostra com ouro.

A difração de raios X (DRX), método do pó, foi realizada com um difratômetro Rigaku, modelo Geigerflex, com tubo de cobalto (Co K α),

operando com tensão de 32,5 kV e corrente de 25,0 mA. A varredura foi feita no intervalo de 4 a 80° (2 θ), com velocidade de 4° (2 θ)/min.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A reação da matéria pigmentante com o tiocianato resultou em um composto ferro-tiocianato de coloração vermelho-intensa, o qual foi avaliado por espectroscopia de absorção molecular UV-visível. A espécie colorida apresentou uma banda de absorção bem definida em torno de 480 nm (Figura 2). Esses dados indicam tratar-se de um complexo de transferência de carga, cujo espectro eletrônico caracteriza-se por apresentar a banda de absorção acima referendada, sendo o fenômeno reacional representado pela seguinte equação química (Skoog et al., 2006):

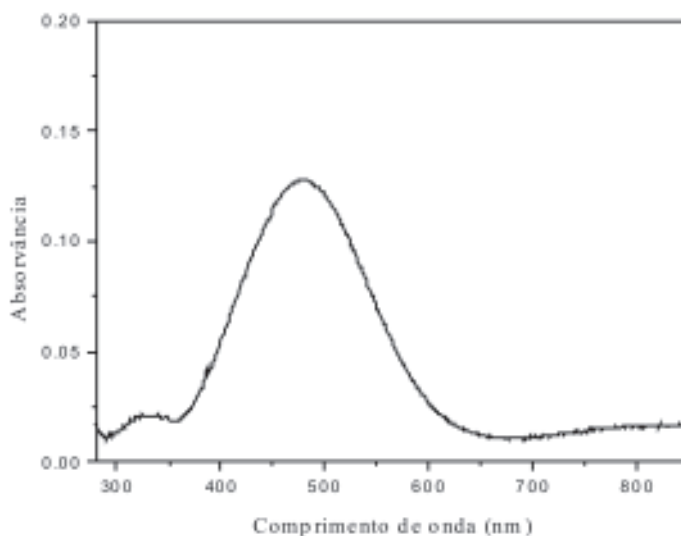
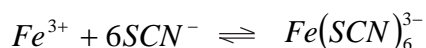


Figura 2 - Espectro eletrônico da espécie colorida, obtida após reação do pigmento com tiocianato em meio ácido.

A difração de raios X apontou predominantemente a presença do quartzo (SiO_2) e os reflexos referentes aos planos cristalográficos 104 e 110 evidenciaram pequena concentração de hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), análise qualitativa feita por comparação com os dados das fichas JCPDS números 1-649, 5-490, 33-1161 e 46-1045 (para o quartzo) e 1-1053 (para a hematita) (JCPDS, 1980) (difratograma na Figura 3). Observa-se ainda, associada ao background elevado, a presença de material amorfo (detalhe da Figura 3).

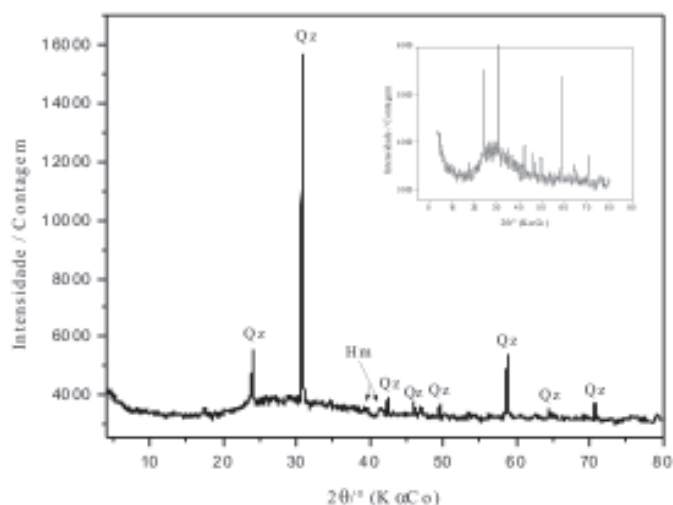


Figura 3. Difratograma de raios X. Qz = quartzo; Hm = hematita.

As micrografias, obtidas por microscopia eletrônica de varredura, permitiram observar a morfologia da camada pigmentante, em aumentos de 1.000, 5.000 e 10.000X (Figura 4).

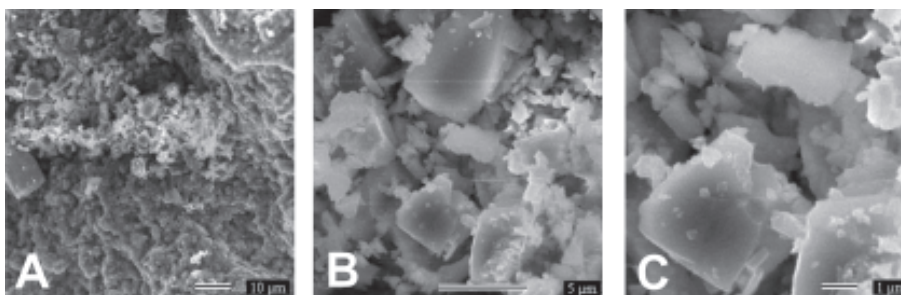


Figura 4. Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura, com aumentos de 1.000, 5.000 e 10.000X, correspondentes às letras A, B e C, respectivamente.

O espectro EDS (Figura 5) apontou principalmente a presença de silício (Si), oxigênio (O) e alumínio (Al), além de potássio (K), enxofre (S), fósforo (P), cálcio (Ca) e titânio, em menor concentração, bem como a presença do ferro (Fe), previamente identificado com tiocianato e espectroscopia de absorção molecular UV-visível. O carbono (C), no extremo esquerdo do espectro, é oriundo do processo de metalização para condução de energia e dissipação do calor.

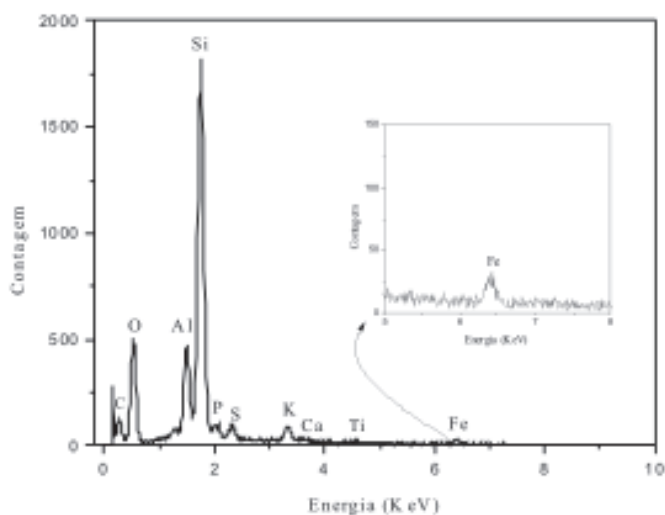


Figura 5. Espectro EDS com detalhe da identificação do ferro, Fe.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os resultados das análises mostraram que as pinturas em vermelho presentes no Sítio Serra das Paridas I foram feitas com pigmento à base de hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), uma argila corriqueiramente chamada de ocre, facilmente encontrada no Piauí em locais próximos de rios e riachos.

A metodologia adotada mostrou-se satisfatória para o estudo de pigmentos de arte rupestre, pois amostras da ordem de miligramas são suficientes, de forma que, no processo de amostragem, os painéis gráficos são preservados ao máximo, uma vez que são testemunhos da atividade humana pré-histórica.

Essas são as primeiras análises de pigmentos realizadas para o estado da Bahia e, por isso mesmo, são resultados preliminares. Outras amostras estão em análise na UFPI e fornecerão resultados complementares que permitirão uma maior compreensão sobre a técnica de preparo das tintas pelos pintores pré-históricos da Bahia.

AGRADECIMENTOS

Ao CNPq pela concessão das bolsas, de Iniciação Científica (L. M. Fontes), de Mestrado (L. C. D. Cavalcante) e de Produtividade em Pesquisa (M. C. S. M. Lage, C. A. Etchevarne e J. D. Fabris). Agradecemos ainda à UFPI e UFMG.

REFERÊNCIAS

- BACCAN, N.; ALEIXO, L. M.; STEIN, E.; GODINHO, O. E. S.; *Introdução à semimicroanálise qualitativa*, 3ª ed., Campinas: Editora da Unicamp, 1990.
- BELTRÃO, M. C.; A Região Arqueológica de Central, Bahia, Brasil: A Toca da Esperança, um sítio arqueológico do pleistoceno médio / Archaeological Region of Central, Bahia, Brazil: The Toca da Esperança (Cave of Hope), a Middle Pleistocene archaeological site. *Fundamentos*, v. 1, n. 1, (1996) 115-137.
- BELTRÃO, M.; AMORIM, J.; MAIA, R. A.; Resultados preliminares do sítio cerâmico do Manuel Latão – Bahia. *Resumos do XI Congresso da Sociedade de Arqueologia Brasileira*, Rio de Janeiro, Brasil, 2001. p. 98.
- BELTRÃO, M. C. M. C.; AZEVEDO NETO, C. X.; AMORIM, J.; O Cemitério do Caboclo: um novo tipo de sítio arqueológico no interior da Bahia. *Clio - Série Arqueológica*, v. 1, n. 11, (1995-1996) 71-85.
- BELTRÃO, M.; LOCKS, M.; AMARAL, M.; Sítios arqueológicos pré-históricos e históricos, na Região Arqueológica de Central, Bahia, Brasil. *Anais do 2º Workshop Arqueológico de Xingo, Canindé do São Francisco*, 2002.
- BELTRÃO, M.; LOCKS, M.; ZARONI, L.; AMORIM, J.; SANTOS, M. E.; FORTUNA, C. A.; Região Arqueológica de Central, BA: abrigos do Waldemar e Cipó – associação de sítios – acampamento pré-históricos. *X Reunião Científica da Sociedade de Arqueologia Brasileira*, Recife, Brasil, 1999. p. 170.

BITENCOURT, A. L. V.; A formação e a evolução estratigráfica do abrigo do Morro Furado: Processos interativos entre a morfogênese cárstica e a ocupação pré-histórica, Serra do Ramalho (Bahia). *Canindé – Revista do Museu de Arqueologia de Xingó*, n. 4, dezembro, (2004) 55-73.

COSTA, C.; Sítios de representação rupestre da Bahia (1950-1990): levantamento dos dados primários dos acervos iconográficos das coleções arqueológicas do Museu de Arqueologia e Etnologia da Universidade Federal da Bahia (MAE/UFBA). *Canindé – Revista do Museu de Arqueologia de Xingó*, n. 6, dezembro, (2005a) 139-157.

COSTA, C.; Sítios de representação rupestre da Bahia (1950-1990): levantamento dos dados primários dos acervos iconográficos das coleções arqueológicas do Museu de Arqueologia e Etnologia da Universidade Federal da Bahia (MAE/UFBA). *Revista Ohun*, ano 2, n. 2, outubro, (2005b) 51-70.

FERNANDES, L. A.; Tafonomia comparada em urnas Aratu (Piragiba e São Félix do Coribe, Bahia). *Canindé – Revista do Museu de Arqueologia de Xingó*, n. 2, dezembro, (2002) 291-310.

FOLLY, E.; DE PAULA, F.; LOCKS, M.; BELTRÃO, M.; Presença do filo Mollusca em níveis estratigráficos nos abrigos de Waldemar e Cipó na Região Arqueológica de Central Bahia - Brasil. *Resumos do XI Congresso da Sociedade de Arqueologia Brasileira*, Rio de Janeiro, Brasil, 2001. p. 125.

<http://viagem.uol.com.br/ultnot/2007/03/21/ult4466u21.jhtm>, acesso em agosto de 2007.

<http://viagem.uol.com.br/ultnot/2007/03/21/ult4466u22.jhtm>, acesso em agosto de 2007.

JCPDS – Joint Committee on Powder Diffraction Standards; *Mineral Powder Diffraction Files Data Book*, Pennsylvania: Swarthmore, 1980.

LOCKS, M.; BELTRÃO, M.; Dimorfismo sexual em zoomorfos na pintura rupestre pré-histórica, Região Arqueológica de Central, Bahia, Brasil. *3er Congreso Virtual de Antropología y Arqueología*, Naya, 2002. Simpósio Arte Rupestre.

LOCKS, M.; BELTRÃO, M.; Adorno acompanhando enterramento no sítio Alto de Santa Cruz Região Arqueológica de Central, Angical, Bahia. *Resumos do XI Congresso da Sociedade de Arqueologia Brasileira*, Rio de Janeiro, Brasil, 2001. p. 152.

SILVA, C. C.; Herança geológica: ferramenta na localização de sambaquis no litoral norte baiano. *X Reunião Científica da Sociedade de Arqueologia Brasileira*, Recife, Brasil, 1999. p. 74.

SILVA, J. C.; Arqueologia do médio São Francisco. Indígenas, vaqueiros e missionários. *Tese de Doutorado*, Universidade Federal de Pernambuco, Brasil, 2003.

SILVA, J. P.; BELTRÃO, M. C.; Análise estilística de 50 sítios de arte rupestre da Bahia. *Resumos do XI Congresso da Sociedade de Arqueologia Brasileira*, Rio de Janeiro, Brasil, 2001. p. 133.

SKOOG, D. A.; WEST, D. M.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R.; *Fundamentos de química analítica*, São Paulo: Pioneira Thomson Learning, 2006.

ZARONI, L.; BELTRÃO, M.; Unidades territoriais e sítios arqueológicos no interior baiano, Região Arqueológica de Central. *Resumos do XI Congresso da Sociedade de Arqueologia Brasileira*, Rio de Janeiro, Brasil, 2001. p. 122.

SAP IÊNCIA

ISSN 1809-0915

TERESINA - PI, SETEMBRO DE 2010 Nº 25 ANO VI

Informativo Científico da FAPEPI
Edição Especial

■ **Desenvolvimento e Meio Ambiente**

■ **Ciências Agrárias**

■ **Educação e Letras**

■ **Ciências Humanas**

■ **Ciências da Saúde**

■ **Tecnologias**

■ **Ciências da Natureza**



ARTICULOS

CARACTERIZAÇÃO QUÍMICO-MINERALÓGICA DE MATERIAIS ARQUEOLÓGICOS

O efeito Mössbauer, descoberto em 1958, fundamenta-se na absorção ressonante de radiação gama nuclear, sem recuo do sistema atômico emissor-absorvedor. O ferro é o quarto elemento químico em abundância, por massa, na crosta terrestre. O ^{57}Fe é um dos isótopos (2,17 % de abundância natural) do ferro, com características nucleares muito apropriadas, para observação do efeito Mössbauer. Aproximadamente, uma década depois do aparecimento da espectroscopia Mössbauer, foi reconhecido o potencial analítico da técnica no estudo de materiais arqueológicos. Além do ferro, muitos outros isótopos Mössbauer, como o ^{119}Sn (8,58 % de abundância natural) e o ^{197}Au (100 % de abundância natural) apresentam aplicações na análise de artefatos arqueológicos. Dependendo do interesse, a espectroscopia Mössbauer possibilita a especificação químico-analítica e evidências experimentais sobre a estrutura magnética, a partir de parâmetros hiperfinais, na caracterização químico-estrutural.

A análise Mössbauer do ^{57}Fe de materiais cerâmicos, por exemplo, quando feita em conjunto com outras técnicas, como a difratometria de raios-X, pode oferecer, além de dados de caracterização químico-mineralógica, indícios da temperatura de queima dos artefatos e da natureza do ambiente (oxidante ou redutor) de combustão. A identificação das espécies químicas em que o ferro se apresenta e a presença de determinados argilominerais é de grande utilidade para a avaliação desses parâmetros de confecção de corpos cerâmicos. Do ponto de vista arqueológico, essas informações auxiliam no conhecimento das tecnologias que foram empregadas nos processos de fabricação de cerâmicas arqueológicas, contribuindo para o conhecimento sobre os níveis culturais dos grupos humanos autores.

As possibilidades de aplicação da técnica na investigação de materiais arqueológicos se encontram em plena expansão, podendo abranger grande variedade de vestígios arqueológicos, tais como pigmentos minerais naturais, materiais de construção, paleossedimentos, vidros, entre outros.

Mais recentemente, verificou-se a grande contribuição analítica com essa técnica nuclear, na caracterização química e mineralógica de pigmentos de pinturas rupestres pré-históricas (CAVALCANTE et al. Revista de Arqueologia, 2009; CAVALCANTE et al. International J. South American Archaeology, 2008), observando-se a quase inexistência de registros similares, na literatura científica, de caráter pioneiro, exceto pelos trabalhos de Klingelhöfer et al. (Hyperfine Interactions C, 2002), usando um espectrômetro de retroespalhamento de radiação gama, modelo

MIMOS II, e de Costa et al. (Hyperfine Interactions, 1991), com um espectrômetro Mössbauer em geometria de transmissão.

Uma sólida parceria entre o Grupo de Pesquisa Arqueometria (CNPq), da Universidade Federal do Piauí, e o Laboratório Mössbauer, do Departamento de Química da UFMG, tem permitido a investigação, no laboratório, de pequenos fragmentos portadores de material pictórico, coletados de alguns sítios de arte rupestre do Piauí, da Bahia e da Argentina, culminando em pelo menos quatro dissertações de Mestrado (Tetisuelma L. Alves, Mestrado em Química, UFPI, 2010; M. Cleidiane P. Souza, Mestrado em Química, UFPI, 2009; Luis Carlos D. Cavalcante, Mestrado em Química, UFPI, 2008; Laiane M. Fontes, Mestrado em Química, UFPI, em andamento) e uma tese de Doutorado (Luis Carlos D. Cavalcante, Doutorado em Ciências, UFMG, em andamento). Além destas, há mais quatro dissertações (Mishell. S. Ibiapina, Mestrado em Química, UFPI, 2007; Reginaldo S. Leal, Mestrado em Química, UFPI, 2005; Benedito B. Farias Filho, Mestrado em Química, UFPI, em andamento; Livia. M. Santos, Mestrado em Química, UFPI, em andamento) aplicando a espectroscopia Mössbauer em outros vestígios arqueológicos (cerâmicas, paleossedimentos, pigmentos minerais naturais, diversos depósitos de alteração, etc.).

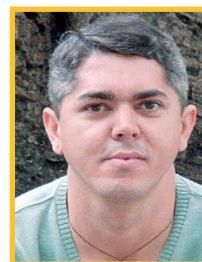
Os pigmentos utilizados pelos grupos humanos antigos em pinturas rupestres, são formados, mais frequentemente, por compostos, sobretudo minerais, contendo ferro. A grande contribuição da espectroscopia Mössbauer, especialmente na análise de pigmentos de pinturas rupestres pré-históricas, é, incisivamente, na identificação inequívoca dos óxidos de ferro responsáveis pelas cores dos registros gráficos.

Os projetos de pesquisa devotados à caracterização química e mineralógica dos pigmentos rupestres de alguns sítios pré-históricos encontrados no Piauí, na Bahia e na Argentina usam primordialmente informações espectrais Mössbauer, para se identificar a composição de registros gráficos de sítios arqueológicos de arte rupestre pré-histórica. Todavia, outras técnicas também têm sido utilizadas (CAVALCANTE et al., Fumdhamentos, 2009; CAVALCANTE et al., CANINDÉ, 2008; CAVALCANTE et al., Revista de Arqueologia, 2008; CAVALCANTE et al., Química Nova, 2008; CAVALCANTE et al., Clio Arqueológica, 2007; CAVALCANTE et al., CANINDÉ, 2007; CAVALCANTE et al., Meme Revista de Humanidades, 2005), como espectroscopia de energia dispersiva, microscopia eletrônica de varredura, difratometria

de raios-X (pó), fluorescência de raios-X, espectroscopia de absorção no infravermelho com transformada de Fourier, espectroscopia de absorção molecular na região ultravioleta-visível etc.

Os resultados, até agora, da identificação de materiais de pinturas, em sua maioria vermelhas, revelaram parâmetros hiperfinais típicos da hematita ($\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$; espectro Mössbauer representativo, na Figura 1), com pequeno tamanho médio de partículas. Detectou-se, também, alguns outros compostos oxidados (super) paramagnéticos, inclusive goethita (αFeOOH). A espectroscopia de energia dispersiva indicou, de forma geral, que os óxidos de ferro nas pinturas estão misturados com um pouco de argila, de sorte que a presença desses argilominerais contribui decisivamente para a prospecção de marcadores químicos interessantes, na identificação individualizadora da origem dos pigmentos minerais. No entanto, a micro-análise do material pigmentante tem sido prejudicada pelo fato de os concentrados de pigmentos se alojarem nos poros existentes na superfície do arenito suporte. Ainda assim, foi possível observar a forma das partículas de hematita e goethita, em algumas das amostras.

Trata-se de um desafio de múltiplas dificuldades experimentais, especialmente em decorrência da complexa composição química e das pequenas quantidades das amostras, disponíveis para as análises, no laboratório. Ainda assim, a análise químico-mineralógica dessas pinturas tem mostrado evidências muito animadoras, com informações ineditamente detalhadas sobre a natureza mineral dos pigmentos das pinturas rupestres arqueológicas desses sítios.



Luis Carlos D. Cavalcante
Prof. Msc. da UFPI - cavalcanteufpi@yahoo.com.br
Maria Conceição S. M. Lage
Profa. Dra. da UFPI - meneses.lage@hotmail.com
José D. Fabris - Doutor em Química - jdfabris@ufmg.br

VERTEBRADOS DO PARQUE NACIONAL DA SERRA DAS CONFUSÕES - PIAUÍ

A Caatinga ocupa aproximadamente 800.000 quilômetros quadrados do território brasileiro e representa uma das áreas mais características do Nordeste. Embora sua fauna seja relativamente bem conhecida, trabalhos multidisciplinares têm mostrado que o bioma abriga uma diversidade muito maior que o imaginado, até recentemente. Este Bioma possui ampla distribuição no Estado do Piauí, cobrindo uma área de 37% do território, principalmente nas regiões leste e sudoeste, sendo caracterizada por apresentar porte arbóreo, arbustivo-arbóreo ou arbustivo, com densidades variadas.

Embora possua reconhecida importância biológica pela presença de inúmeros elementos endêmicos, o conhecimento da biodiversidade faunística do Piauí é ainda heterogêneo, existindo, inclusive, unidades de conservação cuja fauna é ainda mal amostrada. Dentre estas, destaca-se o Parque Nacional da Serra das Confusões (PNSC), criado em 2 de outubro de 1998, possui uma área de mais de 500.000ha, encontra-se inserida no bioma Caatinga e foi recentemente apontado como uma área de máxima importância para preservação e investigação científica. A fauna de vertebrados terrestres deste Parque foi recentemente inventariada, por pesquisadores da Universidade de São Paulo, que encontraram 16 espécies de anfíbios, 43 de répteis, 221 de aves e 38 de mamíferos não-voadores e 22 de morcegos, totalizando 340 espécies. O Projeto de Pesquisas em Biodiversidade do Semiárido (PPBio Semi-Árido), implantado em 2005, com participação da UFPI, objetivou realizar uma nova amostragem desta fauna (com ênfase em mamíferos e répteis), coletando em outras localidades do PNSC, a fim de complementar os registros anteriores daquela fauna.

Esta nova amostragem ocorreu em três expedições de coleta de material biológico, cada uma com quinze dias de duração, em áreas do Parque Nacional da Serra das Confusões, localizadas próximas às sedes dos municípios de Cristino Castro e Caracol.

Foram empregados diversos métodos diretos de amostragem de vertebrados terrestres, como armadilhas do tipo Sherman, Tomahawk, muzuá, redes de neblina, armadilhas fotográficas, armadilhas de interceptação e queda (pit-fall traps); e ainda métodos indiretos de amostragem, como procura por vestígios, pegadas, carcaças e entrevistas com moradores locais.

Através do presente projeto, foram registradas 18 espécies de anfíbios, 32 de répteis, 42 de aves e 36 de mamíferos não-voadores e 32 de morcegos, totalizando 160 espécies. Somente o número total de espécies de morcegos e de anfíbios registrados no presente trabalho foram maiores que aqueles já registrados anteriormente. No entanto, inúmeras espécies são, pela primeira vez, registradas para o Parque Nacional da Serra das Confusões, indicando que sua fauna não é totalmente conhecida e outras espécies ainda podem ser registradas. Dentre estes novos registros, podemos destacar alguns mamíferos, como o gambá (*Conepatus semistriatus*), a irara (*Eira barbara*), o furão (*Gallictis sp.*), o guaxinim (*Procyon cancrivorus*) e uma espécie de marsupial (*Micoureus demerarae*). Além disto, uma espécie de cágado (*Mesoclemmys sp.*), quatro de lagartos (*Hemidactylus mabouia*, *Lygodactylus sp.*, *Bachia sp.* e *Vanzosaura rubricauda*), três de cobras (*Boa constrictor*, *Dryomoluber brazilii* e *Psomophis joberti*), duas de anfíbios (*Rhinella schneideri* e *Dendropsophus melanargyreus*) e ainda 14 de morcegos (*Anoura caudifer*, *Artibeus concolor*, *Artibeus jamaicensis*, *Eumops auripendulus*, *Lasiurus borealis blossomii*, *Lonchophylla mordax*, *Micronycteris minuta*, *Micronycteris behni*, *Molossus ater*, *Noctilio leporinus*, *Pteronotus davyi*, *Pygoderma bilabiatum*, *Sturnira lilium* e *Tonatia bidens*) são registradas pela primeira vez para o Parque Nacional da Serra das Confusões.

Os presentes resultados reforçam o papel do Parque Nacional da Serra das Confusões, na manutenção de espécies da Caatinga e

de biomas adjacentes; como, por exemplo, os lagartos do gênero *Stenocercus*, o morcego *Vampyrus spectrum* e a cobra-cega *Siphonops annulatus*, que são espécies típicas de ambientes úmidos. Além disto, as grandes dimensões desta Unidade de Conservação do Estado do Piauí permitem ainda a manutenção da existência de espécies de aves e mamíferos de médio e grande porte, algumas delas criticamente ameaçadas de extinção, como a onça-pintada (*Panthera onca*) e a suçuarana (*Puma concolor*).

É ainda importante frisar que este Parque Nacional necessita de melhorias em sua infraestrutura e maior fiscalização; de forma a coibir e/ou diminuir os impactos à biota local, causados pela pressão de caça e tráfico de animais silvestres e por pressões da agricultura e pecuária. Espera-se continuar a amostragem na referida UC, de forma a entender os padrões de distribuição destas espécies na área de estudo, o que subsidiará futuras medidas conservacionistas locais.



Janete Diane N. Paranhos
Profa. MSc. da UFPI - jparanhos@ufpi.edu.br
Leonardo Sousa Carvalho
Prof. MSc da UFPI carvalho@ufpi.edu.br

ANÁLISE ARQUEOMÉTRICA DE PINTURA RUPESTRE DO SÍTIO POÇÕES, BAHIA, BRASIL

Luis Carlos Duarte Cavalcante*

Maria Conceição Soares Meneses Lage**

José Domingos Fabris***

Carlos Alberto Etchevarne****

Resumo

O sítio de arte rupestre Poções está localizado na área rural da cidade de Gentio do Ouro, Bahia, Brasil. As paredes de arenito estão cobertas de grafismos geométricos, havendo poucos motivos antropomórficos, zoomórficos muito esquematizados e escassos fitomorfos. A caracterização químico-mineralógica do pigmento de uma pintura alaranjada foi feita em laboratório usando espectroscopia de energia dispersiva, espectroscopia de absorção no infravermelho com transformada de Fourier, difratometria de raios-X do pó, espectroscopia Mössbauer de ^{57}Fe a 298 K e 110 K, espectroscopia de absorção molecular UV-Vis e reação de complexação com tiocianato. Os resultados revelaram a presença de goethita e hematita

* Departamento de Química, Universidade Federal de Minas Gerais, 31270-901 Belo Horizonte, Minas Gerais, Brasil. Departamento de Ciências Naturais e Arqueologia, CCN, Universidade Federal do Piauí, 64049-550 Teresina, Piauí, Brasil. Departamento de Ciências Naturais e Arqueologia, CCN, Universidade Federal do Piauí, 64049-550 Teresina, Piauí, Brasil cavalcanteufpi@yahoo.com.br. Apoio: CNPq, CAPES e PAPEMIG.

** Departamento de Ciências Naturais e Arqueologia, CCN, Universidade Federal do Piauí, 64049-550 Teresina, Piauí, Brasil.

*** Departamento de Química, Universidade Federal de Minas Gerais, 31270-901 Belo Horizonte, Minas Gerais, Brasil

**** Departamento de Antropologia e Etnologia, Universidade Federal da Bahia, Salvador, Bahia, Brasil.

com pequeno tamanho de partícula, bem como de outros compostos oxídicos (super)paramagnéticos.

Palavras-chave: Arqueometria; espectroscopia Mössbauer; arte rupestre.

Abstract

The Poções rock art site is located in the rural area of the city of Gentio do Ouro, Bahia, Brazil. The sandstone walls are covered of geometric graphisms, there are few anthropomorphic and zoomorphic motifs highly schematized and scarce phytomorphs. The chemical-mineralogical characterization of the pigment of a orange painting was made in the laboratory using energy dispersive spectroscopy, Fourier-transform infrared absorption spectroscopy, powder X-ray diffractometry, ⁵⁷Fe Mössbauer spectroscopy at 298 K and 110 K, molecular UV-Vis absorption spectroscopy and complexation reaction with thiocyanate. Results revealed the presence of goethite and hematite with small particle size, as well as of other oxidic (super)paramagnetic compounds.

Key words: Archaeometry; Mössbauer spectroscopy; Rock art.

O Estado da Bahia possui muitos e diversificados vestígios arqueológicos, havendo algumas áreas já bastante exploradas e com um número significativo de sítios catalogados. Um exemplo é a Região Arqueológica de Central, cobrindo aproximadamente 270.000 km², substancialmente rica em remanescentes de ocupação humana (Beltrão, 1996; Beltrão et al, 1995-1996, 1999, 2002; Locks & Beltrão, 2002, 2001; Zaroni & Beltrão, 2001; Folly et al, 2001).

Costa (2005a, 2005b) prospectou alguns trabalhos importantes desenvolvidos

entre os anos de 1950 e 1990, tentando retirá-los dos escombros do esquecimento, mas seu texto deixa emergir nas entrelinhas que alguns registros ainda permanecem nas sombras ou mesmo que se perderam para sempre. Enriquecendo as raras informações sobre sambaquis no nordeste do Brasil, os trabalhos de Martirelli (2007) e Silva (2000) configuram-se como recentes e importantes contribuições ao estudo deste tipo de ocupação humana no norte do estado da Bahia. Além disso, verifica-se que nos últimos anos muitos esforços têm sido feitos no sentido de se alcançar uma maior compreensão da pré-história dessa região (Luso, 2005; Bitencourt, 2004; Silva, 2003; Fernandes, 2002; Beltrão et al, 2001; Silva & Beltrão, 2001). Dentro dos novos aportes fornecidos, marcadamente sobre a análise de arte rupestre na região de Sobradinho, sub-médio São Francisco, merece menção especial o trabalho desenvolvido por Celito Kesting (2007), para obtenção de seu doutoramento.

O projeto de pesquisa *Homem e Natureza nas Representações Rupestres do Estado da Bahia*, coordenado por Etchevarne, revelou parte do extraordinário acervo de pinturas e gravuras rupestres que se encontra distribuído em diferentes partes do Estado. O livro publicado sobre a experiência (Etchevarne, 2007) mostra a riqueza arqueológica, em grande parte, antes totalmente desconhecida e ainda a espera de investigações mais detalhadas. Durante os nove meses de execução do projeto, 229 locais com pinturas e gravuras foram visitados, totalizando 110 sítios em 57 municípios baianos.

Durante o desenvolvimento do projeto referendado, algumas amostras de pinturas foram coletadas e posteriormente enviadas para análises laboratoriais, visando à caracterização químico-mineralógica dos pigmentos pré-históricos, de forma que

o objetivo deste artigo é apresentar os resultados da análise arqueométrica da amostra de pintura rupestre alaranjada coletada no Sítio Poções.

Apesar do volume considerável de investigações arqueológicas, o único registro de análise da composição físico-química e mineralógica dos pigmentos de arte rupestre baiana está disponível no artigo de Cavalcante et al (2008a), que trata da análise química do pigmento vermelho do sítio de arte rupestre Serra das Paridas I, município de Lençóis, usando difração de raios-X, espectroscopia de energia dispersiva, microscopia eletrônica de varredura, espectroscopia de absorção molecular UV-visível e reação de complexação com tiocianato.

I. O Sítio Estudado

O sítio de arte rupestre Poções (também conhecido como Pituba) está localizado nas coordenadas geográficas UTM 23L 749503/8705726, a 721 m de altitude em relação ao nível do mar, no povoado Pituba, área rural da cidade de Gentio do

Ouro, Estado da Bahia, Brasil. As pinturas situam-se nos paredões areníticos de um cânion que abriga um rio e uma mata arbustiva e arbórea própria de ambientes de vegetação ciliar. Segundo Etchevarne (2007), os registros presentes são constituídos, majoritariamente, por elementos de um mesmo período gráfico, típicos da Tradição São Francisco.

Os grafismos aparecem em alturas variáveis ao longo dos paredões, sendo que os mais baixos estão a mais de 1 m do leito do rio e os mais altos entre 25 e 30 m de altura, de forma a se inferir que para elaborá-los foram usados equipamentos que permitissem descer do alto do cânion, uma vez que não há blocos ou degraus que permitam chegar até eles. Os motivos geométricos (figura 1) são predominantes e em geral muito elaborados, havendo muito poucas figuras zoomorfas e antropomorfas, ambas muito esquematizadas, e raros motivos fitomorfos, presentes como folhas de palmáceas e plantas cactáceas (Etchevarne, 2007).

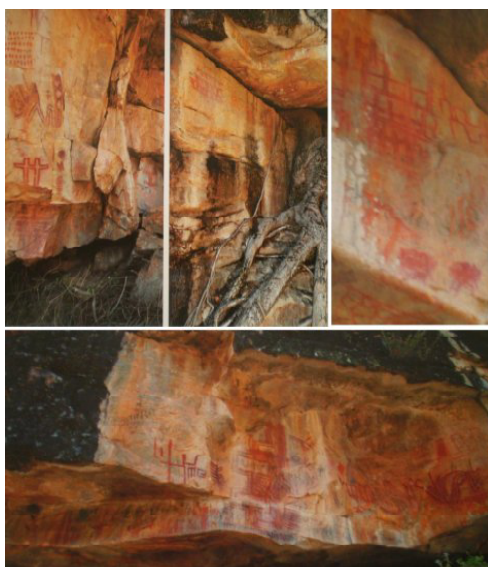


Figura 1 - Painéis destacando motivos geométricos, Sítio Poções
Fonte: Etchevarne, 2007.

II. Materiais e Métodos

A amostra de pintura alaranjada (figura 2) foi analisada com as técnicas espectroscopia de energia dispersiva (EDS), espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), difratometria de raios-X (DRX) do pó, espectroscopia Mössbauer de ^{57}Fe a 298 K e 110 K e espectroscopia de absorção molecular UV-visível, esta última precedida de reação de complexação com tiocianato.



Figura 2 - Amostra da pintura alaranjada.

Os espectros EDS foram coletados em um equipamento JEOL, modelo JXA-8900RL, com energia de 15,0 keV, potencial de aceleração de 15,0 kV e corrente de feixe de 12 nA. Previamente, a amostra foi depositada em fita de carbono dupla face e, em seguida, levada para um evaporador a vácuo Hitachi, modelo HUS-4GB, no qual se fez passar uma corrente de 40-50 A, para evaporar carbono e formar uma película de espessura de $\sim 250 \text{ \AA}$. O vácuo aplicado foi da ordem de 2×10^{-5} a 2×10^{-6} torr de pressão e a camada de carbono foi depositada com a função de permitir a passagem da corrente elétrica e dissipar calor. O espectro infravermelho foi registrado em pastilha de KBr, usando um

Spectrum BX FTIR Spectrometer da Perkin Elmer. A varredura foi realizada na faixa de 4.000 a 400 cm^{-1} , com 64 scans. A identificação das fases cristalinas presentes no fragmento de pintura analisado foi realizada com o auxílio de um difratômetro Rigaku, modelo Geigerflex, com tubo de cobalto (Co K α), tensão de 32,5 kV e corrente de 25,0 mA. A varredura foi feita no intervalo de 4 a 80° (2θ), com velocidade de 4° (2θ)/min.

Os espectros Mössbauer foram obtidos a 298 K e 110 K, em um espectrômetro convencional de geometria de transmissão com aceleração constante de uma fonte de ^{57}Co em matriz de Rh, com $\sim 15 \text{ mCi}$ de atividade. O deslocamento isomérico foi corrigido em relação ao ^0Fe , padrão também usado para a calibração da escala de velocidade Doppler. Os dados coletados foram ajustados por um algoritmo pelo método dos mínimos quadrados, com o uso do programa de computador NORMOS-90 (programa de computação escrito por R. A. Brand, Laboratório für Argewandte Physik, Universität Duisburg, D-47048, Duisburg-Germany).

A análise química qualitativa para verificar a presença do ferro consistiu de ataque ácido com HCl 6 mol L^{-1} , durante 3 horas, e posterior acréscimo do agente complexante, NH_4SCN 1 mol L^{-1} . O produto resultante da reação foi investigado por espectroscopia de absorção molecular UV-visível (Cavalcante, 2008). Os espectros eletrônicos foram coletados em um espectrofotômetro Hitachi de feixe duplo no tempo, modelo U-3000, operando com lâmpadas de deutério e tungstênio, troca de lâmpadas em $\Delta \lambda = 350,00 \text{ nm}$, abertura de fenda de 1 nm, voltagem de 200 V e cubetas de quartzo de 1 cm de caminho óptico, como recipientes para leitura da solução do complexo e do branco analítico. As varreduras foram realizadas no intervalo de 1.000 a 200 nm, com velocidade

de de 600 nm min⁻¹, obedecendo a intervalos de amostragem de 1 nm.

III. Resultados e Discussão

Um pequeno fragmento da amostra contendo o filme pictórico foi submetido a ataque ácido e o extrato obtido, quando posto para reagir com tiocianato, produziu o complexo ferro-tiocianato, confirmando assim a presença do ferro no pigmento alaranjado (figura 3). Um ensaio analítico semelhante, feito apenas no suporte rochoso, comprovou que a rocha também possui o elemento, contudo em um teor muito baixo, provavelmente, constituindo silicatos. O espectro eletrônico desse complexo de transferência de carga caracteriza-se por apresentar uma banda com máximo de absorção próximo de 480 nm (Skoog et al, 2006).

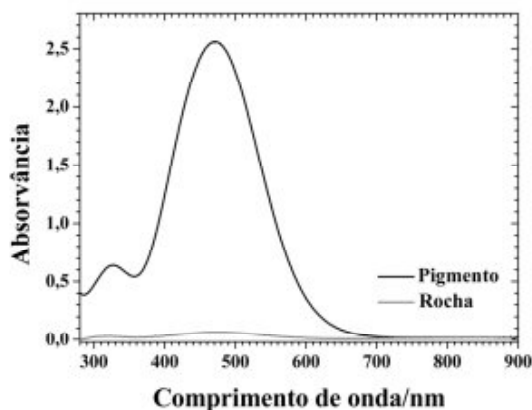


Figura 3 - Espectro eletrônico do complexo colorido obtido da reação do pigmento com tiocianato em meio ácido e espectro do suporte rochoso, para comparação.

A microanálise por espectroscopia de energia dispersiva (figura 4) mostrou claramente a composição elementar dos silicatos da rocha, com presença marcante do silício (Si), oxigênio (O) e alumínio (Al) e um sinal residual do ferro (Fe). O espectro do pigmento da pintura apresentou sinais intensos para o ferro e raias menos

intensas para oxigênio, silício, potássio (K), titânio (Ti) e cálcio (Ca).

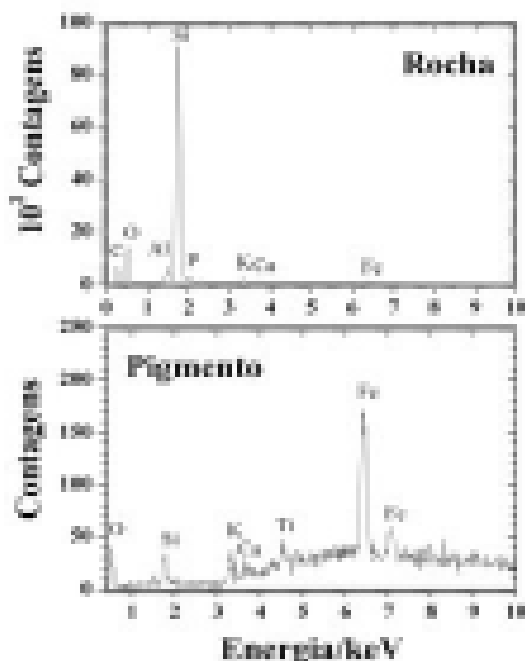


Figura 4 - Espectros EDS do suporte rochoso e do pigmento pré-histórico.

A análise por difração de raios-X revelou apenas uma fase cristalina (difratograma na figura 5). O mineral identificado foi o quartzo, SiO₂ (análise qualitativa feita por comparação com os dados da ficha JCPDS (1980) número 46-1045), constituinte do próprio suporte rochoso.

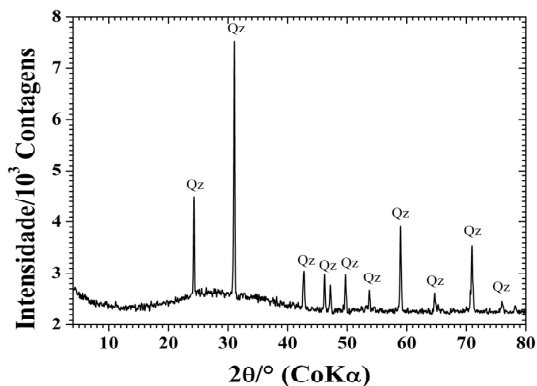


Figura 5 - Difratoograma de raios-X. Qz = quartzo.

A análise Mössbauer da camada de pigmento, inicialmente feita a 298 K (figura 6), forneceu unicamente um duplete intenso, característico de Fe^{3+} , exigindo uma medida posterior à baixa temperatura, objetivando a ordenação dos spins e a consequente identificação das fases minerais presentes. O espectro coletado a 110 K mostrou claramente as linhas de absorção da goethita (fórmula ideal, áFeOOH) e da hematita ($\text{áFe}_2\text{O}_3$), no entanto, a dispersão dos dados permaneceu e não permitiu um ajuste confiável, para obtenção dos parâmetros hiperfinos dos óxidos de ferro. O duplete central permaneceu relativamente intenso, mas tudo leva a crer que o Fe^{3+} deste sinal pertença ao óxido goethita, com pequeno tamanho médio de partícula, muito provavelmente, associado à substituição isomórfica do ferro na estrutura cristalina por titânio, uma vez que este elemento foi encontrado na microanálise por energia dispersiva, juntamente com o ferro do pigmento pré-histórico. A elevada dispersão observada deve-se ao baixo teor dos óxidos de ferro presentes no filme pictórico que, conseqüentemente, leva a uma absorção gama muito baixa.

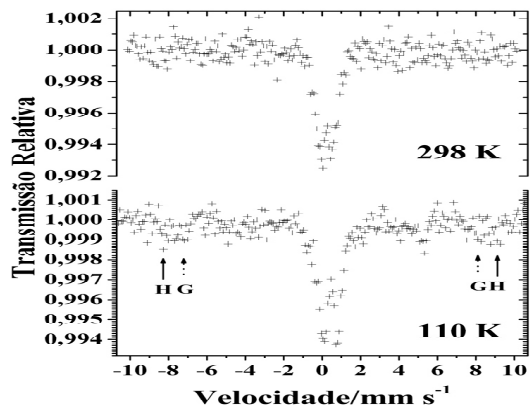


Figura 6 - Espectros Mössbauer de ^{57}Fe , coletados a 298 K e 110 K. H = Hematita; G = Goethita.

Uma tentativa de ajuste dos dados Mössbauer coletados a 110 K, evidenciou a goethita com campo magnético hiperfino (B_{hf}) de 47,5(5) tesla (Stevens et al, 2002), correspondendo à $\sim 21\%$ do ferro presente no pigmento, e a hematita com campo hiperfino (B_{hf}) de 52,7(2) tesla (Stevens et al, 2002), referente à $\sim 12\%$ do ferro na pintura.

O espectro infravermelho (figura 7) revelou uma banda de vibração de estiramento OH à $\sim 3422\text{ cm}^{-1}$ e bandas características de hematita em 460 e 514 cm^{-1} , além de um ombro próximo de 909 cm^{-1} e uma banda em 798 cm^{-1} , assinaturas de goethita (Marshall et al, 2005; Mortimore et al, 2004).

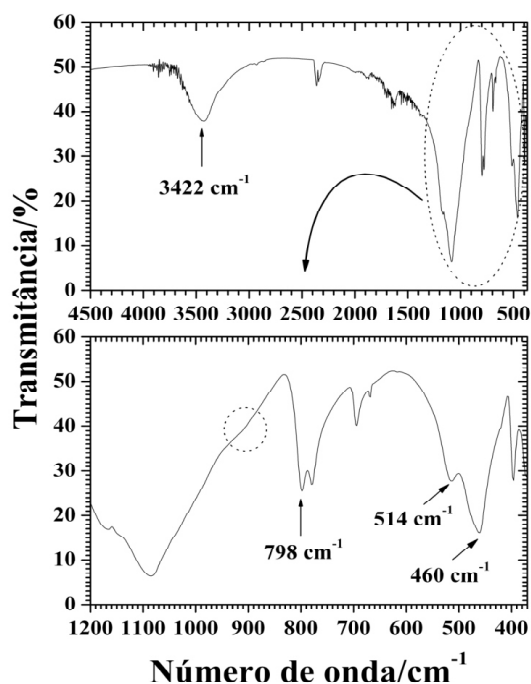


Figura 7 - Espectro FTIR completo e expansão da região de interesse.

IV. Considerações Finais

A caracterização químico-mineralógica do pigmento da pintura alaranjada do sítio de arte rupestre Poções, Gentio do Ouro, Bahia, revelou o uso de uma mistura de goethita (majoritariamente) e hematita, evidenciadas pelas espectroscopias Mössbauer e de absorção na região do infravermelho. Os reflexos cristalográficos destes minerais não foram observados por difração de raios-X, provavelmente, devido ao baixo teor e ao pequeno grau de cristalinidade dos óxidos de ferro presentes na amostra de pintura analisada.

O duplete de Fe^{3+} remanescente a 110 K sugere que a goethita possui pequeno tamanho médio de partícula, muito possivelmente, associado à substituição isomórfica do ferro na estrutura cristalina por titânio, uma vez que este elemento foi encontrado na microanálise por energia dispersiva, juntamente com o ferro do pigmento pré-histórico. Além disso, o mesmo

duplete remanescente a 110 K pode ser evidência de Fe^{3+} na estrutura de silicatos do suporte rochoso.

A constatação dos elementos silício, potássio e cálcio, associados ao ferro, é indicativa da presença de argilominerais utilizados com os óxidos de ferro na elaboração da pintura pré-histórica. Este fato aponta para o uso de ocres como pigmentos minerais naturais, os quais têm sido evidenciados em outras investigações espectroscópicas de pinturas pré-históricas em sítios arqueológicos do nordeste brasileiro, tanto nas pinturas rupestres propriamente, como no Sítio Arco do Covão (Cavalcante et al, 2008b), em Caxingó (Piauí), e em sítios do Parque Nacional Serra da Capivara (Lage, 1996, 1990), quanto em rituais funerários, como é o caso do Sítio Morro dos Ossos (Cavalcante et al, 2008c), em São Miguel do Tapuio (Piauí).

A espectroscopia Mössbauer tem-se mostrado como uma técnica analítica muito promissora na análise de pinturas rupestres pré-históricas, uma vez que permite a identificação direta das fases minerais responsáveis pelas cores dos pigmentos, especialmente quando se trata de óxidos de ferro, fornecendo informações ineditamente detalhadas sobre a natureza mineral de tais pigmentos. As técnicas rotineiramente mais empregadas na literatura geralmente limitam-se a evidenciar apenas a composição química elementar e/ou a dar detalhes sobre as vibrações, estiramentos e deformações das ligações químicas existentes entre os átomos.

Ainda não se tem informações sobre a origem da matéria prima utilizada na elaboração dos grafismos rupestres dos sítios baianos. Para tanto, faz-se necessária a investigação de jazidas localizadas no entorno e/ou em áreas adjacentes, de onde os minerais possam ter sido coletados, etapa em que também se po-

derá agregar dados sobre a seleção ou não de parte dessa matéria pigmentante, tais como retirada de grãos de quartzo. Finalmente, é importante enfatizar que o estudo arqueométrico de pinturas rupestres constitui-se em um desafio real de múltiplas dificuldades experimentais, especial-

mente pela complexa composição química e pelas pequenas quantidades das amostras disponíveis para as análises no laboratório.

Recebido para publicação em maio de 2009.

Referências Bibliográficas

- BELTRÃO, M. C. 1996. A região arqueológica de Central, Bahia, Brasil: A Toca da Esperança, um sítio arqueológico do pleistoceno médio. *Fumdhamentos*, São Raimundo Nonato, 1(1):115-137.
- BELTRÃO, M.; AMORIM, J.; MAIA, R. A. 2001. Resultados preliminares do sítio cerâmico do Manuel Latão – Bahia. *Livro de Resumos do XI Congresso da Sociedade de Arqueologia Brasileira*, Rio de Janeiro, pp 98.
- BELTRÃO, M. C. M. C.; AZEVEDO NETO, C. X. & AMORIM, J. 1995-1996. O Cemitério do Caboclo: um novo tipo de sítio arqueológico no interior da Bahia. *Clio Arqueológica*, Recife, 1(11):71-85.
- BELTRÃO, M.; LOCKS, M.; AMARAL, M. 2002. Sítios arqueológicos pré-históricos e históricos, na Região Arqueológica de Central, Bahia, Brasil. *Anais do 2º Workshop Arqueológico de Xingó*, Canindé do São Francisco, pp 5-6.
- BELTRÃO, M.; LOCKS, M.; ZARONI, L. M.; AMORIM, J.; SANTOS, M. E. & FORTUNA, C. A. 1999. Região Arqueológica de Central, BA: abrigos do Waldemar e Cipó – associação de sítios–acampamento pré-históricos. *Caderno de Resumos da X Reunião Científica da Sociedade de Arqueologia Brasileira*, Recife, pp. 212-212. BITENCOURT, A. L. V. 2004. A formação e a evolução estratigráfica do abrigo do Morro Furado: processos interativos entre a morfogênese cárstica e a ocupação pré-histórica, Serra do Ramalho (Bahia). *Canindé – Revista do Museu de Arqueologia de Xingó*, (4):55-73.
- CAVALCANTE, L. C. D. 2008. *Arqueoquímica aplicada ao estudo de pigmentos, depósitos de alteração e paleossedimentos do Piauí*. Dissertação de Mestrado. Teresina, Universidade Federal do Piauí.
- CAVALCANTE, L. C. D.; FONTES, L. M.; LAGE, M. C. S. M.; ETCHEVARNE, C. A. & FABRIS, J. D. 2008a. Análise química de pigmento vermelho do sítio de arte rupestre Serra das Paridas I, Bahia, Brasil. *Canindé – Revista do Museu de Arqueologia de Xingó*, (11):65-73.
- CAVALCANTE, L. C. D.; LAGE, M. C. S. M.; PEREIRA, M. C.; FABRIS, J. D. 2008b. Estudo químico e espectroscópico dos pigmentos pré-históricos do sítio de arte rupestre Arco do Covão, Piauí, Brasil. *International Journal of South American Archaeology*, Cali, (3):59-66.
- CAVALCANTE, L. C. D.; LAGE, M. C. S. M. & FABRIS, J. D. 2008c. Análise química de pigmento vermelho em osso humano. *Química Nova*, São Paulo, 31(5):1117-1120. COSTA, C. 2005a. Sítios de representação rupestre da Bahia (1950-1990): levantamento dos dados primários dos acervos iconográficos das coleções arqueológicas do Museu de Arqueologia e Etnologia da Universidade Federal da Bahia (MAE/UFBA). *Canindé – Revista do Museu de Arqueologia de Xingó*, (6):139-157.
- COSTA, C. 2005b. Sítios de representação rupestre da Bahia (1950-1990): levantamento dos dados primários dos acervos iconográficos das coleções arqueológicas do Museu de Arqueologia e Etnologia da Universidade Federal da Bahia (MAE/UFBA). *Revista Ohun*, Salvador, ano 2(2):51-70.
- ETCHEVARNE, C. 2007. *Escrito na Pedra: Cor, Forma e Movimento nos Grafismos Rupestres da Bahia*. Rio de Janeiro, Odebrecht.
- FERNANDES, L. A. 2002. Tafonomia comparada em urnas Aratu (Piragiba e São Félix do Coribe, Bahia). *Canindé – Revista do Museu de Arqueologia de Xingó*, (2):291-310.

- FOLLY, E.; PAULA, F.; LOCKS, L. & BELTRÃO, M. 2001. Presença do filo Mollusca em níveis estratigráficos nos abrigos de Waldemar e Cipó na Região Arqueológica de Central Bahia - Brasil. *Livro de Resumos do XI Congresso da Sociedade de Arqueologia Brasileira*, Rio de Janeiro, p 125.
- JCPDS – Joint Committee on Powder Diffraction Standards. 1980. *Mineral Powder Diffraction Files Data Book*. Pennsylvania, Swarthmore.
- KESTERING, C. 2007. *Identidade dos Grupos Pré-históricos de Sobradinho – BA*. Tese de Doutorado. Recife, Universidade Federal de Pernambuco.
- LAGE, M. C. S. M. 1990. *Etude Archéométrique de l'Art Rupestre du Sud-Est du Piauí – Brésil*. Tese de Doutorado. Paris, Université de Paris I – Panthéon Sorbonne.
- LAGE, M. C. S. M. 1996. Análise química de pigmentos de arte rupestre do sudeste do Piauí. *Revista de Geologia*, Fortaleza, 9:83-96.
- LOCKS, M. & BELTRÃO, M. 2002. Dimorfismo sexual em zoomorfos na pintura rupestre pré-histórica, Região Arqueológica de Central, Bahia, Brasil. *3er Congreso Virtual de Antropología y Arqueología*, Naya. Simpósio Arte Rupestre. Disponível em: <http://www.naya.org.ar/congreso2002/ponencias/martha_locks_2.htm>, acesso em 8 de junho de 2009.
- LOCKS, M. & BELTRÃO, M. 2001. Adorno acompanhando enterramento no sítio Alto de Santa Cruz Região Arqueológica de Central, Angical, Bahia. *Resumos do XI Congresso da Sociedade de Arqueologia Brasileira*, Rio de Janeiro, p 152.
- LUSO, D. L. 2005. *Registros Rupestres na Área Arqueológica de Sobradinho, BA: Estudo Cenográfico do Boqueirão do Brejo de Dentro*. Dissertação de Mestrado. Recife, Universidade Federal de Pernambuco.
- MARSHALL, L.-J. R.; WILLIAMS, J. R.; ALMOND, M. J.; ATKINSON, S. D. M.; COOK, S. R.; MATTHEWS, W. & MORTIMORE, J. L. 2005. Analysis of ochres from Clearwell Caves: the role of particle size in determining colour. *Spectrochimica Acta Part A*, 61:233–241.
- MARTINELLI, S. G. A. 2007. *Processo de Formação do Sambaqui Ilha das Ostras no Litoral Norte do Estado da Bahia*. Tese de Doutorado. Salvador, Universidade Federal da Bahia.
- MORTIMORE, J. L.; MARSHALL, L.-J. R.; ALMOND, M. J.; HOLLINS, P. & MATTHEWS, W. 2004. Analysis of red and yellow ochre samples from Clearwell Caves and Çatalhöyük by vibrational spectroscopy and other techniques. *Spectrochim. Acta A*, 60:1179-1188.
- SILVA, C. C. 2000. *Herança Geológica como Ferramenta para a Prospecção de Sambaquis no Litoral Norte do Estado da Bahia: O Exemplo do Sambaqui Ilha das Ostras*. Dissertação de Mestrado. Salvador, Universidade Federal da Bahia.
- SILVA, J. C. 2003. *Arqueologia do Médio São Francisco. Indígenas, Vaqueiros e Missionários*. Tese de Doutorado. Recife, Universidade Federal de Pernambuco.
- SILVA, J. P. & BELTRÃO, M. C. 2001. Análise estilística de 50 sítios de arte rupestre da Bahia. *Livro de Resumos do XI Congresso da Sociedade de Arqueologia Brasileira*, Rio de Janeiro, p 133.
- SKOOG, D. A.; WEST, D. M.; HOLLER, F. J. & CROUCH, S. R.. 2006. *Fundamentos de Química Analítica*. Campinas, Pioneira Thomson Learning.
- STEVENS, J. G.; KHASANOV, A. M.; MILLER, J. W. & POLLAK, H.; LI, Z. (eds.). 2002. *Mössbauer Mineral Handbook*. Asheville, Mössbauer Effect Data Center.
- ZARONI, L.; BELTRÃO, M. 2001. Unidades territoriais e sítios arqueológicos no interior baiano, Região Arqueológica de Central. *Livro de Resumos do XI Congresso da Sociedade de Arqueologia Brasileira*, Rio de Janeiro, p 122.



International Journal of South American Archaeology

The First Electronic Journal on South American Archaeology


ISSN 2011-0626

3



IJSA

September 2008

 Syllaba Press

International Journal of South American Archaeology - IJSA
ISSN 2011-0626

© 2007 - 2008 Archaeodiversity Research Group & Syllaba Press

Number 3: September 2008

Available by 3.500 eJournals copies distribuibles in the academic world in electronic format PDF.

On the Cover: *Paintings from Arco do Covão rock art site, located at Caxingó, in the state of Piauí, Brazil.*
Courtesy of Luis Carlos Duarte Cavalcante.

Email address: ijsa@syllabapress.com

Official Website: <http://www.ijsa.syllabapress.com>

Editor

Carlos Armando Rodríguez, Ph.D.

Archaeodiversity Research Group, Universidad del Valle, Cali - Colombia.

International Editorial Board

Betty Meggers, Ph.D. Department of Anthropology, Smithsonian Institution. Washington D.C. - U.S.A.

Ramiro Matos Mendieta, Ph.D. National Museum of the American Indian, Smithsonian Institution. Washington D.C. - U.S.A.

Andrei Tabarev, Ph.D. Division of Foreign Archaeology, Institute of Archaeology and Ethnography. Novosibirsk - Russia.

Luis Felipe Bate, Ph.D. Escuela Nacional de Antropología e Historia. Ciudad de México - México.

Carlos Eduardo Lopez, Ph.D. Facultad de Ciencias Ambientales, Universidad Tecnológica de Pereira. Pereira - Colombia.

Mario Sanoja, Ph.D. Academia Nacional de Historia de Venezuela. Caracas - Venezuela.

Iraida Vargas - Arenas, Ph.D. Fondo Nacional de Ciencia y Tecnología, Comisión de Ciencias Sociales. Caracas - Venezuela.

Ernesto Salazar, Ph.D. Laboratorio de Arqueología, Pontificia Universidad Católica. Quito - Ecuador.

Francisco Valdéz, Ph.D. Misión IRD, Institut de Recherche pour le Developpement. Quito - Ecuador.

Ruth Shady Solis, Ph.D. Escuela de Post - Grados, Universidad Nacional Mayor de San Marcos. Lima - Peru.

Tania Andrade Lima, Ph.D. Museu Nacional, Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro - Brasil.

José Antonio Pérez Gollan, Ph.D. Museo Etnográfico, Universidad de Buenos Aires. Buenos Aires - Argentina.

Editorial Assistant

Ernesto León Rodríguez Flórez, Syllaba Press.



Syllaba Press

Syllaba Press
Suite 722 - 4556
1900 N.W. 97th Avenue
Miami - Florida
United States of America
<http://www.syllabapress.com>
Email: info@syllabapress.com

All rights reserved ®

No part of this magazine may be reproduced in any form, by photostat, microfilm, retrieval system, or any other means, without the prior written permission of the Syllaba Press.

The *International Journal of South American Archaeology – IJSA (ISSN 2011-0626)* publishes original articles on the archaeology and prehispanic history of South America, including topics such as environmental archaeology, sociocultural archaeology, bioarchaeology, prehispanic art, sociocultural diversity, contemporary peoples and their archaeological remains. Papers may also address general theoretical and methodological issues relevant to archaeology, especially in South America. The *IJSA* is published in February and September by the Archaeodiversity Research Group, Universidad del Valle, Cali, Colombia, and is sponsored by Syllaba Press, the Archaeological Museum “Julio César Cubillos”, and Taraxacum Foundation. Articles, reports, and reviews may be in Spanish, Portuguese or English. Manuscripts and figures, tables, references and notes, as well as an abstract in English, should be submitted to the editor via e-mail at ijsa@syllabapress.com or using the eManuscript Central System see <http://www.emanuscriptcentral.syllabapress.com/ijsa/>. Text format should be Microsoft Word. Position of tables and figures should be identified. Figure format should be JPG or PNG. Manuscripts that do not fulfill the requirements will be returned to the author for correction, see http://www.ijsa.syllabapress.com/info/manuscript_preparation.html

Estudo químico e espectroscópico dos pigmentos pré-históricos do sítio de arte rupestre Arco do Covão, Piauí, Brasil

Luis Carlos Duarte Cavalcante

Departamento de Química, Universidade Federal do Piauí, Brasil
Email address: cavalcanteufpi@yahoo.com.br

Maria Conceição Soares Meneses Lage

Departamento de Química, Universidade Federal do Piauí, Brasil
Email address: concecao@ufpi.br

Márcio César Pereira

Departamento de Química, Universidade Federal de Minas Gerais, Brasil

José Domingos Fabris

Departamento de Química, Universidade Federal de Minas Gerais, Brasil
Email address: jdfabris@cnpq.br

Int. J. S. Am. Archaeol. 3: 59-66 (2008)
ID: ijsa00020

This information is current as of September 2008

E-mails Alerts

To receive free email alerts when new articles cite this article - sing up in the box at the top right corner of the article, see:
<http://www.ejournals.syllabapress.com/ealerts.html>

Rights & Permissions

To reproduce this article in part (figures, tables) or in entirety, see:
<http://www.ejournals.syllabapress.com/rightperm.html>

Reprints

To order reprints, see:
<http://www.ejournals.syllabapress.com/reprints.html>

Estudo químico e espectroscópico dos pigmentos pré-históricos do sítio de arte rupestre Arco do Covão, Piauí, Brasil

Luis Carlos Duarte Cavalcante

Departamento de Química, Universidade Federal do Piauí, Brasil
Email address: cavalcanteufpi@yahoo.com.br

Maria Conceição Soares Meneses Lage

Departamento de Química, Universidade Federal do Piauí, Brasil
Email address: concecao@ufpi.br

Márcio César Pereira

Departamento de Química, Universidade Federal de Minas Gerais, Brasil

José Domingos Fabris

Departamento de Química, Universidade Federal de Minas Gerais, Brasil
Email address: jdfabris@cnpq.br

Available online 30 September 2008

Abstract

This work presents the results of a spectroscopic and chemical study of prehistoric pigments from Arco do Covão rock art site, Piauí, Brazil. The samples were subjected to transmission Mössbauer spectroscopy at the temperature of 298 K, powder X-ray diffraction, energy dispersive spectroscopy, scanning electronic microscopy, complex reactions with thiocyanate, and molecular UV-Vis absorption spectroscopy. The Mössbauer spectrum confirmed the presence of the hematite, $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$, magnetic hyperfine field of 51.17 T and isomer shift (relative to αFe) of 0.431 mm s^{-1} . Carbon was also observed, associated directly with micro-roots of plants that were causing the destruction of the rock paintings. © 2007-2008 Archaeodiversity Research Group & Syllaba Press. All rights reserved.

Keywords: Hematite, Rock Art, Mössbauer Spectroscopy, Archaeochemistry, Arco do Covão, Brasil.

Resumo

Este trabalho apresenta o estudo químico e espectroscópico de pigmentos pré-históricos do sítio de arte rupestre Arco do Covão, Piauí, Brasil. As amostras foram submetidas à espectroscopia Mössbauer de transmissão na temperatura de 298 K, difração de raios X do pó, espectroscopia de energia dispersiva, microscopia eletrônica de varredura, reações de complexação com tiocianato e espectroscopia de absorção molecular UV-Vis. O espectro Mössbauer confirmou a presença da hematita, $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$, campo magnético hiperfino de 51,17 T e deslocamento isomérico (relativo ao αFe) de $0,431 \text{ mm s}^{-1}$. Carbono também foi observado, associado diretamente com micro-raízes de plantas que estavam causando a destruição das pinturas rupestres. © 2007-2008 Archaeodiversity Research Group & Syllaba Press. All rights reserved.

Palavras-chave: Hematita, Arte Rupestre, Espectroscopia Mössbauer, Arqueoquímica, Arco do Covão, Brasil.

Introdução

O Piauí é um dos estados mais ricos em acervo arqueológico do país, possuindo milhares de sítios, além da evidência de ocupação humana com mais de 50.000 anos (Guidon 2008, 2007, Santos et al. 2003,

Valladas et al. 2003, Watanabe et al. 2003, Parenti 1996, Guidon et al. 1996, Guidon e Delibrias, 1986). A maioria desses sítios é caracteristicamente de arte rupestre (Chiara 2007, Lage et al. 2007, Guidon et al. 2002, Pessis 1999, Lage 1999, 1996, 1990, Guidon 1985, Arnaud et al. 1984, Guidon e Andreatta 1980),



Figura 2. Painéis recobertos por raízes de plantas grimpantes e após o trabalho de conservação de arte rupestre.

apesar da realização dos trabalhos de conservação, os pigmentos pré-históricos desse importante sítio de arte rupestre ainda não tinham sido estudados. Além disso, esse é o primeiro registro do uso de espectroscopia Mössbauer em arte rupestre para a região nordeste do Brasil.

Material e Métodos

Microamostras de pigmentos foram coletadas em grafismos rupestres de diferentes tonalidades de vermelho e em amarelo e, posteriormente, foram analisadas em laboratórios da Universidade Federal do Piauí e Universidade Federal de Minas Gerais, através de técnicas de espectroscopia Mössbauer, difração de raios X (método do pó), espectroscopia de energia dispersiva (EDS), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de absorção molecular UV-

visível, esta última precedida de reação de complexação com tiocianato.

O espectro Mössbauer foi obtido a 298 K (temperatura do ambiente), em um espectrômetro convencional de geometria de transmissão com aceleração constante de uma fonte de ^{57}Co em matriz de Rh, com ~ 25 mCi de atividade. O deslocamento isomérico foi corrigido em relação ao αFe , padrão também usado para a calibração da escala de velocidade Doppler. Os dados coletados foram ajustados por um algoritmo pelo método dos mínimos quadrados, com o uso do programa de computador NORMOS-90 (programa de computação escrito por R. A. Brand, Laboratorium für Argewandte Physik, Universität Duisburg, D-47048, Duisburg-Germany).

A identificação das fases cristalinas presentes nas amostras foi realizada com o auxílio de um difratômetro Rigaku, modelo Geigerflex, com tubo de

cobalto (Co K α), tensão de 32,5 kV e corrente de 25,0 mA. A varredura foi feita no intervalo de 4 a 80° (2 θ), com velocidade de 4° (2 θ)/min.

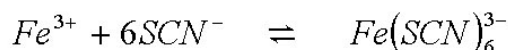
As micrografias de microscopia eletrônica de varredura foram obtidas em um equipamento JEOL, modelo JSM-840A, operando com tensão de 15 kV e corrente de 60 pA. Previamente as amostras foram metalizadas com carbono.

Os espectros EDS foram coletados em um equipamento JEOL, modelo JXA-8900RL, com energia de 15,0 keV, potencial de aceleração de 15,0 kV e corrente de feixe de 12 nA. Neste caso também as amostras foram previamente preparadas com uma película de carbono.

A análise química qualitativa consistiu de ataque ácido com HCl 6 mol L⁻¹, durante 3 horas, e posterior acréscimo do agente complexante, NH₄SCN 1 mol L⁻¹. O produto resultante da reação foi analisado por espectroscopia de absorção molecular UV-visível, utilizando-se um espectrofotômetro Hitachi de feixe duplo no tempo, modelo U-3000, com cubetas de quartzo de 1 cm de caminho óptico, como recipientes para leitura das amostras.

Resultados e Discussão

A reação do pigmento pré-histórico com o tiocianato apresentou resultado positivo para ferro, originando um complexo de coloração vermelho-intensa. A equação a seguir representa a reação de formação do complexo colorido (Baccan et al. 1990):



O teste é altamente sensível para indicar a presença de Fe³⁺, não sofrendo interferência de outros cátions, incluindo Fe²⁺, e é feito em meio ácido para minimizar a hidrólise de Fe³⁺.

O espectro eletrônico da espécie colorida é apresentado na Figura 3, mostrando a banda de absorção característica desse complexo de transferência de carga (Skoog et al. 2006), o qual mostra o máximo de absorção próximo de 480 nm. Um ensaio analítico semelhante foi realizado com o suporte rochoso e o resultado comprovou que o ferro encontrado era mesmo pertencente ao pigmento e não oriundo da rocha.

O espectro Mössbauer registrado a 298 K é apresentado na Figura 4 e é composto de dois subspectros, com parâmetros hiperfinos correspondentes sumarizados na Tabela 1. O sexteto, com valor de área espectral relativa (AR) de 17,74%, deslocamento isomérico em relação ao αFe ($\delta(\alpha Fe)$) de 0,431 mm s⁻¹ e campo magnético hiperfino (B_{hf}) de 51,17 tesla, é característico de hematita (Stucki et al. 2007, Gaviária et al. 2007, Bellini et al. 2007, Cornell e Schwertmann 1996, Sorescu et al. 1998). O duplete assimétrico, bastante intenso, atribuível a Fe³⁺, possui área espectral relativa (AR) de 82,26% e $\delta(\alpha Fe) = 0,370$ mm s⁻¹.

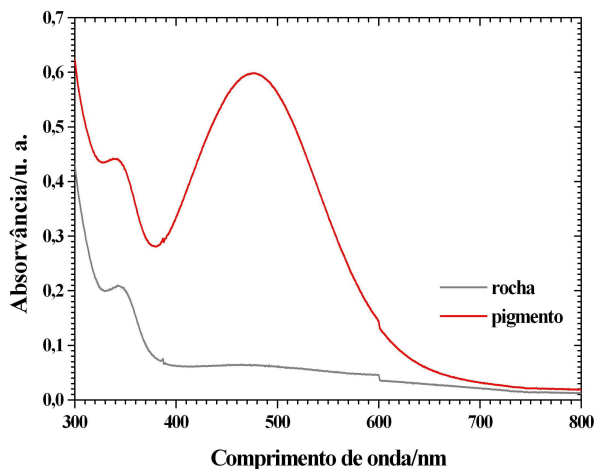


Figura 3. Espectro eletrônico do complexo colorido obtido da reação do pigmento com tiocianato em meio ácido e espectro do pigmento com tiocianato em meio ácido e espectro do suporte rochoso, para comparação.

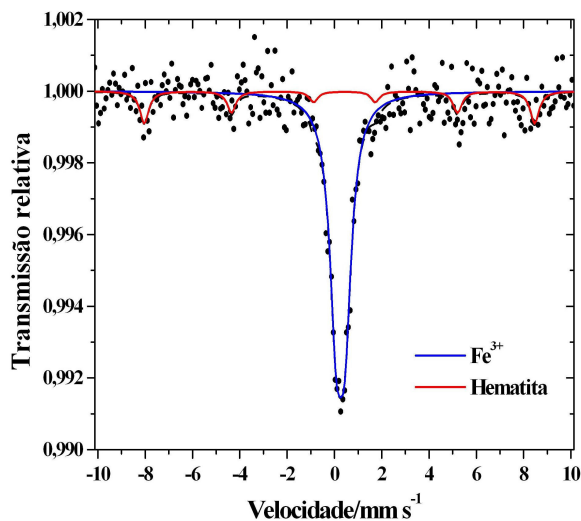


Figura 4. Espectro Mössbauer de 57Fe, obtido a 298 K.

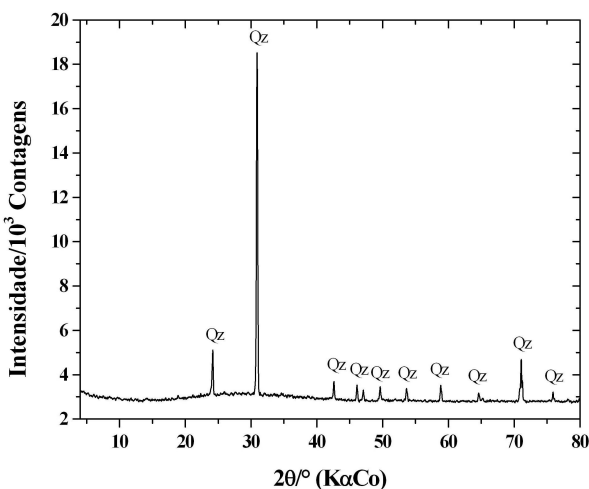


Figura 5. Difratoograma de raios X. Qz = quartzo.

A análise por difração de raios X revelou apenas uma fase cristalina (difratograma na Figura 5). O mineral identificado foi o quartzo, SiO₂ (análise qualitativa feita por comparação com os dados da ficha JCPDS (1980) número 46-1045), constituinte do

Tabela 1. Parâmetros Mössbauer de ^{57}Fe , obtidos na temperatura de 298 K.

Mineral	$\delta/\text{mm s}^{-1}$	$\varepsilon, \Delta/\text{mm s}^{-1}$	$\Gamma/\text{mm s}^{-1}$	B_{hf}/T	AR/%
Fe^{3+}	0,370	0,368	0,685		82,26
Hematita	0,431	-0,210 ^(*)	0,450 ^(*)	51,17	17,74

δ = deslocamento isomérico relativo ao αFe ; ε = deslocamento quadrupolar; Δ = desdobramento quadrupolar; Γ = largura de linha a meia altura; B_{hf} = campo magnético hiperfino; AR = área subspectral relativa. ^(*) parâmetro fixado durante o ajuste não-linear dos mínimos quadrados.

próprio suporte rochoso. Os reflexos cristalográficos da hematita não foram evidenciados, provavelmente, devido ao baixo teor e ao pequeno grau de cristalinidade desse óxido de ferro presente na amostra de pigmento analisada.

As micrografias de microscopia eletrônica de varredura, ilustradas na Figura 6, evidenciaram uma morfologia que revela a presença de fibras cilíndricas, semelhantes a micro-raízes (Figura 6, A a D) e de cristais de hematita (Figura 6, D a H), com formas e tamanhos variados, alguns com diâmetros de aproximadamente 1 μm . Uma busca na literatura revelou que hematitas com geometrias similares foram reportadas por outros pesquisadores (Sorescu et al. 1998, Otake et al. 2007, Walter 2006, Espin et al. 2005), inclusive em investigações de pigmentos pré-históricos em amostras de ocre (Mortimore et al. 2004), nas quais foram encontradas partículas de hematita em forma de disco, como as que foram evidenciadas nas micrografias D e E.

A microanálise permitiu detectar os pontos de concentração do mineral responsável pela cor do pigmento presente no paredão rochoso. No espectro EDS da Figura 7A verifica-se um pico bem definido, evidenciando a presença do ferro (Fe) no pigmento, além dos elementos silício (Si), oxigênio (O) e alumínio (Al), atribuídos à constituição do próprio suporte rochoso. Observou-se também sinais de fósforo (P) e enxofre (S) (associados a restos orgânicos), bem como resíduos de potássio (K) e cálcio (Ca), atribuídos à própria rocha. Os resíduos de carbono (C) são decorrentes do processo de metalização para realização da análise. Conforme a microsonda foi se aproximando de um ponto com a presença de fibras, o pico do carbono (C) ficou bem mais intenso (Figura 7B), ao passo que uma análise pontual diretamente no material fibroso apontou predominantemente a presença deste elemento (Figura 7C). Na análise direta do suporte rochoso (Figura 7D), verificou-se o decréscimo do pico do carbono (C) e um pequeno sinal remanescente de Fe, sugerindo que a região de ionização ainda continha resquícios de pigmento.

Os resultados obtidos com a microanálise corroboram os dados coletados por espectroscopia Mössbauer e de absorção molecular UV-visível, confirmando a presença do ferro como constituinte do pigmento. A predominância de carbono no material fibroso, verificado nas micrografias de MEV, indica tratar-se de micro-raízes de plantas grimpantes. Essas

micro-raízes constituem-se em resíduo da limpeza realizada no Sítio, como parte do trabalho de conservação de arte rupestre, e não são visíveis a olho nu.

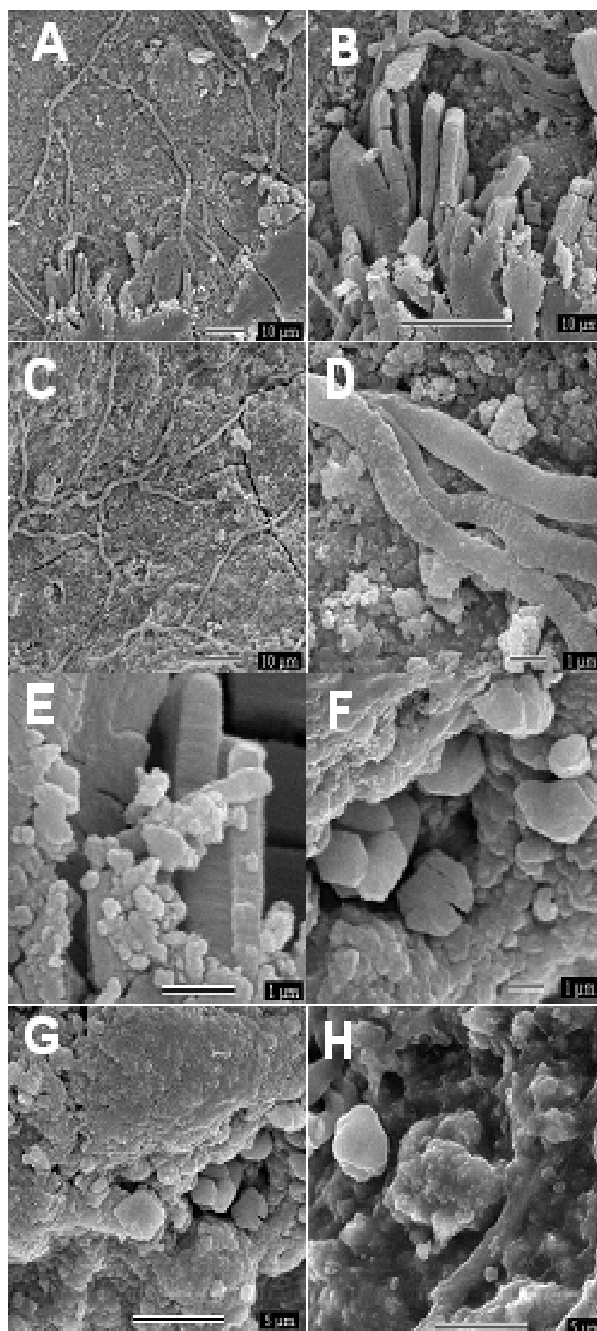


Figura 6. Micrografias de MEV com aumentos de 1.000 (A e C), 3.000 (B), 5.000 (G e H), 10.000 (D e F) e 20.000 (E) vezes.

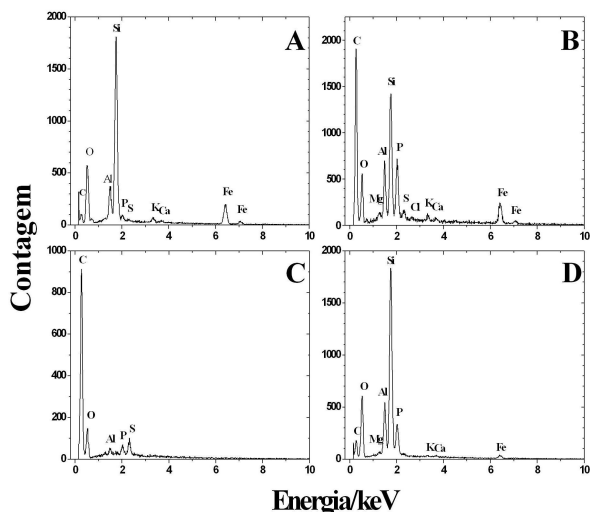


Figura 7. Espectros EDS. A: área com presença de pigmento; B: área com presença de pigmento e fibras cilíndricas, C: fibra cilíndrica; D: rocha e resquícios de pigmento.

Conclusão

Os resultados da espectroscopia de absorção molecular UV-visível mostraram que os pigmentos rupestres presentes no Sítio Arco do Covão possuem ferro em sua constituição e a espectroscopia Mössbauer de ^{57}Fe apontou a presença do mineral hematita ($\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$) como sendo responsável pela cor vermelha. As análises por EDS confirmaram esses dados e revelaram que as microfibras verificadas na microscopia eletrônica de varredura são constituídas predominantemente de carbono, oriundo de restos de material orgânico na forma de micro-raízes de plantas grimpantes.

Há a necessidade de medidas Mössbauer a baixa temperatura, para identificar a fase mineral do Fe^{3+} , provavelmente hematita (cor vermelha) ou goethita (cor amarela). O tamanho reduzido de partícula dificulta a verificação dessas fases, uma vez que elas possuem caráter superparamagnético. Portanto, somente com a redução de temperatura vai ocorrer a ordenação do campo magnético.

Os resultados experimentais revelaram que o pigmento deve ter sido triturado ou moído, sendo em seguida misturado com água, para a obtenção de uma tinta mais homogênea e de granulometria mais fina, eliminando os cristais de quartzo. As diferentes tonalidades de vermelho são oriundas de diferentes quantidades de pigmento e não de diferentes materiais empregados na elaboração das pinturas. A análise de amostras de jazidas próximas ao sítio vai ajudar a solucionar o problema da fonte do pigmento utilizado para a realização das pinturas.

Os sinais de fósforo e enxofre eventualmente suscitam a possibilidade da presença de outro mineral associado à hematita, para alterar a cor vermelha e obter outras tonalidades, mas nenhuma evidência concreta foi encontrada.

A espectroscopia Mössbauer mostrou-se uma técnica analítica muito promissora no estudo de arte rupestre, pois permite a identificação direta da fase mineral constituinte dos pigmentos pré-históricos.

A metodologia de análise empregada mostrou-se satisfatória para o estudo de pigmentos de arte rupestre, pois amostras da ordem do miligrama foram suficientes, de forma que, no processo de amostragem, os painéis gráficos foram preservados ao máximo, uma vez que são testemunhos da atividade humana pré-histórica.

Agradecimentos

Ao CNPq, CAPES, FAPEMIG e aos departamentos de Química da UFPI e da UFMG.

Referências

- Arnaud, M.-B.; Emperaire, L.; Guidon, N.; Pellerin, J. 1984. *L'Aire archéologique du sud-est du Piauí (Brésil)*, Éditions Recherche sur les Civilisations, Paris, v. 1: le milieu et les sites, "Synthèse" n. 16.
- Baccan, N.; Aleixo, L. M.; Stein, E.; Godinho, O. E. S. 1990. Introdução à semimicroanálise qualitativa, 4ª ed., Editora da Unicamp, Campinas.
- Bellini, J. V.; Medeiros, S. N. de; Ponzoni, A. L. L.; Longen, F. R.; Melo M. A. C. de; Paesano Jr, A. 2007. Manganese ferrite synthesized from Mn(II) acetate + hematite freeze-dried powders. *Mater. Chem. Phys.* 105:92-98.
- Bouchez, R.; Coey, J. M. D.; Coussement, R.; Schmidt, K.; van Rossum, M.; Aprahamian, J.; Deshayes, J. 1974. Mössbauer study of firing conditions used in the manufacture of the grey and red ware of Tureng-Tepe. *J. Phys. Coll.* 35-C6:541-546.
- Capel, J.; Huertas, F.; Pozzuoli, A.; Linares, J. 2006. Red ochre decorations in Spanish Neolithic ceramics: a mineralogical and technological study. *J. Archaeological Sci.* 33:1157-1166.
- Cavalcante, L. C. D.; Lage, M. C. S. M.; Fabris, J. D. 2008. Análise química de pigmento vermelho em osso humano. *Química Nova* 31(5):1117-1120.
- Cavalcante, L. C. D.; Lage, M. C. S. M.; Nascimento, A. C. B. C.; Chiara, V. 2005. Estudo de pigmento em osso humano do Sítio Morro dos Ossos, Piauí. *Mneme - Revista de Humanidades* 7(18):534-551.
- Chiara, V. 2007. Origens do ser humano x O ser humano segundo suas origens. *Fundamentos* 1(6):1-19.
- Cornell, R. M.; Schwertmann, U. 1996. *The iron oxides*. VCH, Weinheim, New York, Basel, Cambridge, Tokyo.
- Cousins, D. R.; Dharmawardena, K. G. 1969. Use of Mössbauer spectroscopy in the study of ancient pottery. *Nature* 223:732-733.
- Eissa, N. A.; Sallam, H. A.; Keszthelyi, L. 1974. Mössbauer study of changes in clays during firing. *J. Phys. Coll.* 35-C6:569-570.
- Espin, M. J.; Delgado, A. V.; Durán, J. D. G. 2005. Optical properties of dilute hematite/silicone oil suspensions under low electric fields. *J. Colloid Interface Sci.* 287:351-359.
- Faure, M.; Guérin, C.; Parenti, F. 1999. Découverte d'une mégafaune holocène à la Toca do Serrote do Artur (aire archéologique de São Raimundo Nonato, Piauí, Brésil): A gruta do Serrote do Artur (área arqueológica de São Raimundo Nonato, Piauí, Brasil): datações holocênicas para megafauna de mamíferos. *C. R. Acad. Sci. Paris, Sciences de la terre et des planètes* 329:443-448.
- Flügel, C. H.; Flügel, E.; Häusler, W.; Joachimski, M.; Koller, J.; Baumer, U.; Wagner, U. 2004. Roman coarse ware from Bavaria, Austria and Northern Italy.

- Hyperfine Interactions 154:231-251.
- Gangas, N. H. J.; Kostikas, A.; Simopoulos, A.
1971. Mössbauer spectroscopy of ancient greek pottery. *Nature* 229:485-486.
- Gaviria, J. P.; Bohé, A.; Pasquevich, A.; Pasquevich, D. M.
2007. Hematite to magnetite reduction monitored by Mössbauer spectroscopy and X-ray diffraction. *Physica B* 389:198-201.
- Gebhard, R.; Bott, R.; Distler, N.; Michálek, J.; Riederer, J.; Wagner, F. E.; Wagner, U.
2004a. Ceramics from the celtic oppidum of manching and its influence in Central Europe. *Hyperfine Interactions* 154:199-214.
- Gebhard, R.; Guggenbichler, E.; W. Häusler, W.; Riederer, J.; Schmotz, K.; Wagner, F. E.; Wagner, U.
2004b. Mössbauer study of a celtic pottery-making kiln in Lower Bavaria. *Hyperfine Interactions* 154:215-230.
- Gebhard, R.; Häusler, W.; Moosauer, M.; Wagner, U.
2004c. Remnants of a Bronze Age rampart in upper Bavaria: a Mössbauer study. *Hyperfine Interactions* 154:181-197.
- Gil, M.; Carvalho, M. L.; Seruya, A.; Candeias, A. E.; Mirão, J.; Queralt, I.
2007. Yellow and red ochre pigments from southern Portugal: elemental composition and characterization by WDXRF and XRD. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A* 580:728-731.
- Guérin, C.; Curvello, M. A.; Faure, M.; Huguency, M.; Mourer-Chauviré, C.
1996. The Pleistocene fauna of Piauí (Northeastern Brazil): Palaeoecological and biochronological implications. *Fundamentos* 1(1):55-103.
- Guérin, C.; Faure, M.
2004a. *Scelidodon piuiense* nov. sp., nouveau Mylodontidae Scelidotheriinae (Mammalia, Xenarthra) du Quaternaire de la région du parc national Serra da Capivara (Piauí, Brésil). *C. R. Palevol* 3:35-42.
- Guérin, C.; Faure, M.
2004b. *Macrauchenia patachonica* Owen (Mammalia, Litopterna) de la région de São Raimundo Nonato (Piauí, Nordeste brésilien) et la diversité des *Macraucheniiidae* pléistocènes. *Geobios* 37:516-535.
- Guérin, C.; Faure, M.
1999. *Palaeolama (Hemiauchenia) niedae* nov.sp., nouveau Camelidae du Nordeste brésilien et sa place parmi les Lamini d'Amérique du Sud. *Geobios* 32:629-659.
- Guidon, N.
2008. Pedra Furada: uma revisão / Pedra Furada: une mise au point / Pedra Furada: a revision. *Fundamentos* 1(7):379-403.
- Guidon, N.
2007. Parque Nacional Serra da Capivara: modelo de preservação do patrimônio arqueológico ameaçado. *Revista do Patrimônio Histórico e Artístico Nacional* 33:75-93.
- Guidon, N.
2004. Serra da Capivara: uma reveladora riqueza arqueológica. *França Flash* 39:3-5.
- Guidon, N.
2003. Arqueologia da região do Parque Nacional Serra da Capivara – Sudeste do Piauí. *Com Ciência* (47).
- Guidon, N.
1985. A arte pré-histórica da área arqueológica de São Raimundo Nonato: síntese de dez anos de pesquisas. *Clio – Revista do Curso de Mestrado em História da Universidade Federal de Pernambuco* (7):3-80, série arqueológica – 2.
- Guidon, N.; Andreatta, M. D.
1980. O sítio arqueológico Toca do Sítio do Meio (Piauí). *Clio – Revista do Curso de Mestrado em História da Universidade Federal de Pernambuco* (3):7-29.
- Guidon, N.; Delibrias, G.
1986. Carbon-14 dates point to man in the Americas 32,000 years ago. *Nature* 321:769-771.
- Guidon, N.; Maranca, S.; Kesterling, C.
2007. Aldeia da Baixa do Carvoeiro – nota prévia. *Fundamentos* 1(6):92-105.
- Guidon, N.; Pessis, A.-M.; Parenti, F.; Guérin, C.; Peyre, E.; Santos, G. M.
2002. Pedra Furada, Brazil: paleoindians, paintings, and paradoxes. *Athena Review* 3(2):42-52.
- Guidon, N.; Pessis, A.-M.; Parenti, F.; Fontugue, M.; Guerin, C.
1996. Nature and age of the deposits in Pedra Furada, Brazil: Reply to Meltzer, Adovasio & Dillehay. *Antiquity* 70(268):408-415.
- Hall, K.; Meiklejohn, I.; Arocena, J.
2007. The thermal responses of rock art pigments; implications for rock art weathering in southern Africa. *Geomorphology* 91:132-145.
- Häusler, W.
2004. Firing of clays studied by X-ray diffraction and Mössbauer spectroscopy. *Hyperfine Interactions* 154:121-141.
- Hess, J.; Perlman, I.
1974. Mössbauer spectra of iron in ceramics and their relation to pottery colours. *Archaeometry* 16:137-152.
- Hubbe, M.; Neves, W. A.; Amaral, H. L.; Guidon, N.
2007. Brief communication: “Zuzu” strikes again – morphological affinities of the Early Holocene human skeleton from Toca dos Coqueiros, Piauí, Brazil. *A. J. Phys. Anthropol.* 134:285-291.
- Janot, C.; Delcroix, P.
1974a. Caractérisation de matériaux archéologiques par spectrométrie Mössbauer. *Ethnol. Fr.* 3:179-188.
- Janot, C.; Delcroix, P.
1974b. Mössbauer study of ancient french ceramics. *J. Phys. Coll.* 35-C6:557-561.
- JCPDS – Joint Committee on Powder Diffraction Standards.
1980. *Mineral Powder Diffraction Files Data Book*, Swarthmore, Pennsylvania.
- Kinoshita, A.; Figueiredo, A. M. G.; Felice, G. D.; Lage, M. C. S. M.; Guidon, N.; Baffà, O.
2008. Electron spin resonance dating of human teeth from Toca da Santa shelter of São Raimundo Nonato, Piauí, Brazil. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 266:635-639.
- Kostikas, A.; Simopoulos, A.; Gangas, N. H. J.
1974a. Mössbauer studies of ancient pottery. *J. Phys. Coll.* 35:107-115.
- Kostikas, A.; Simopoulos, A.; Gangas, N. H. J.
1974b. Mössbauer study of Mycenaean and Minoan pottery. *J. Phys. Coll.* 35-C5:537-539.
- Lage, M. C. S. M.
1999. Dating of the prehistoric paintings of the archaeological area of the Serra da Capivara National Park. In *Dating and the earliest known rock art*, editado por Strecker, M.; Bahn, P., pp. 49-52. *Oxbow Books*, Oxford.
- Lage, M. C. S. M.
1996. Análise Química de pigmentos de arte rupestre do sudeste do Piauí. *Revista de Geologia* 9:83-96.
- Lage, M. C. S. M.
1990. Etude archéométrique de l'art rupestre du sud-est du Piauí – Brésil. Ph.D. dissertation, Université de Paris I.
- Lage, M. C. S. M.; Cavalcante, L. C. D.; Gonçalves, A. S.
2007. Intervenção de conservação no Sítio Pequeno, Parque Nacional de Sete Cidades, Piauí – Brasil. *Fundamentos* 1(6):115-124.
- Lage, M. C. S. M.; Santos, J. C.; Nascimento, A. C. B. C.
1999. Recuperação de um sítio de arte rupestre: Arco do Covão, Caxingó - PI. Resumos das Comunicações da X Reunião Científica da Sociedade de Arqueologia Brasileira, Recife, Brasil.
- Lessa, A.; Guidon, N.
2002. Osteobiographic analysis of skeleton I, Sítio Toca dos Coqueiros, Serra da Capivara National Park, Brazil, 11,060 BP: First results. *A. J. Phys. Anthropol.* 118(2):99-110.
- Marshall, L.-J. R.; Williams, J. R.; Almond, M. J.; Atkinson, S. D. M.; Cook, S. R.; Matthews, W.; Mortimore, J. L.
2005. Analysis of ochres from Clearwell Caves: the role of particle size in determining colour. *Spectrochim. Acta A* 61:233-241.
- Mortimore, J. L.; Marshall, L.-J. R.; Almond, M. J.; Hollins, P.; Matthews, W.
2004. Analysis of red and yellow ochre samples from Clearwell Caves and Çatalhöyük by vibrational spectroscopy and other techniques. *Spectrochim. Acta A* 60:1179-1188.
- Otake, T.; Wesolowski, D. J.; Anovitz, L. M.; Allard, L. F.; Ohmoto, H.
2007. Experimental evidence for non-redox transformations between magnetite and hematite under H₂-rich hydrothermal conditions. *Earth Planet. Sci. Lett.* 257:60-70.
- Parenti, F.
1996. Questions about the upper Pleistocene Prehistory in

- Northeastern Brazil: Pedra Furada Rock Shelter in its Regional Context. *Fundamentos* 1(1):15-53.
- Pessis, A.-M.
1999. The chronology and evolution of the prehistoric rock paintings in the Serra da Capivara National Park, Piauí, Brazil. In *Dating and the earliest known rock art*, editado por Strecker, M.; Bahn, P., pp. 41-47. Oxbow Books, Oxford.
- Peyre, E.
1996. Human bone remains from Toca do Gordo do Garrincho, São Raimundo Nonato, Piauí, Brazil. *Fundamentos* 1(1):423-431.
- Peyre, E.; Guérin, C.; Guidon, N.; Coppens, Y.
1998. Des restes humains pléistocènes dans la grotte du Garrincho, Piauí, Brésil. *C. R. Acad. Sci. Paris, Sciences de la terre et des planètes* 327:335-360.
- Pomiès, M. P.; Menu, M.; Vignaud, C.
1999. TEM observations of goethite dehydration: application to archaeological samples. *J. Eur. Ceramic Soc.* 19:1605-1614.
- Pomiès, M. P.; Morin, G.; Vignaud, C.
1998. XRD study of the goethite-hematite transformation: application to the identification of heated prehistoric pigments. *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* 35:9-25.
- Sánchez-Moral, S.; Garcia-Guinea, J.; Sanz-Rubio, E.; Cañaveras, J. C.; Onrubia-Pintado, J.
2002. Mortars, pigments and saline efflorescence from Canarian pre-Hispanic constructions (Galdar, Grand Canary Island). *Construction and Building Materials* 16:241-250.
- Santos, G. M.; Bird, M. I.; Parenti, F.; Fifield, L. K.; Guidon, N.; Hausladen, P. A.
2003. A revised chronology of the lowest occupation layer of Pedra Furada Rock Shelter, Piauí, Brazil: the Pleistocene peopling of the Americas. *Quaternary Science Reviews* 22:2303-2310.
- Schmidt, K. P.; van Rossum, M.; Meykens, T.; Langouche, G.; Coussement, R.
1974. A Mössbauer study on pottery of Tureng-Tepe II. *J. Phys. Coll.* 35-C1:105-106.
- Skoog, D. A.; West, D. M.; Holler, F. J.; Crouch, S. R.
2006. *Fundamentos de Química analítica*, Pioneira Thomson Learning, Campinas.
- Sorescu, M.; Brand, R. A.; Mihaila-Tarabasanu, D.; Diamandescu, L.
1998. Synthesis and magnetic properties of haematite with different particle morphologies. *J. Alloys and Compd.* 280:273-278.
- Stucki, J. W.; Lee, K.; Goodman, B. A.; Kostka, J. E.
2007. Effects of in situ biostimulation on iron mineral speciation in a sub-surface soil. *Geochim. Cosmochim. Acta* 71:835-843.
- Valladas, H.; Mercier, N.; Michab, M.; Joron, J. L.; Reyss, J. L.; Guidon, N.
2003. TL age-estimates of burnt quartz pebbles from the Toca do Boqueirão da Pedra Furada (Piauí, Northeastern Brazil). *Quaternary Science Reviews* 22:1257-1263.
- Wagner, F. E.; Wagner, U.
2004. Mössbauer spectra of clays and ceramics. *Hyperfine Interactions* 154:35-82.
- Walter, D.
2006. Characterization of synthetic hydrous hematite pigments. *Thermochim. Acta* 445:195-199.
- Watanabe, S.; Ayta, W. E. F.; Hamaguchi, H.; Guidon, N.; La Salvia, E. S.; Maranca, S.; Baffa Filho, O.
2003. Some evidence of a date of first humans to arrive in Brazil. *J. Archaeological Sci.* 30:351-354.

Ochres from rituals of prehistoric human funerals at the Toca do Enoque site, Piauí, Brazil

Luis Carlos Duarte Cavalcante · Maria de Fátima da Luz ·
Niéde Guidon · José Domingos Fabris ·
José Domingos Ardisson

Published online: 10 August 2011
© Springer Science+Business Media B.V. 2011

Abstract The archaeological site known as Toca do Enoque (geographical coordinates, 09° 14' 65.3" S 43° 55' 62.5" W) is a rock shelter located in the Serra das Andorinhas (Serra das Confusões National Park), rural area of the city of Guaribas, state of Piauí, Brazil. Several rupestrian paintings (anthropomorphic and zoomorphic motifs along with some pure graphisms), predominantly in red, are found on the sandstone walls. Charcoals, lithic materials, necklaces with teeth, animal bones, gastropod shells, ochres and human skeletons (dated from 6,220 ± 40 to 6,610 ± 40 years before present, BP) were identified in recent excavations in this shelter. Red and yellow ochre samples were collected from prehistoric funeral structures and

L. C. D. Cavalcante (✉) · J. D. Fabris
Departamento de Química, Universidade Federal de Minas Gerais,
31270-020 Belo Horizonte, Minas Gerais, Brazil
e-mail: cavalcanteufpi@yahoo.com.br

L. C. D. Cavalcante
Departamento de Ciências Naturais e Arqueologia, Universidade Federal do Piauí,
64049-550 Teresina, Piauí, Brazil

M. F. da Luz
Universidade Federal de Pernambuco, Recife, Pernambuco, Brazil

M. F. da Luz · N. Guidon
Fundação Museu do Homem Americano, São Raimundo Nonato, Piauí, Brazil

N. Guidon
École des Hautes Études en Sciences Sociales, Paris, France

J. D. Fabris
Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri (UFVJM),
39100-000 Diamantina, Minas Gerais, Brazil

J. D. Ardisson
Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear, 31270-901 Belo Horizonte,
Minas Gerais, Brazil

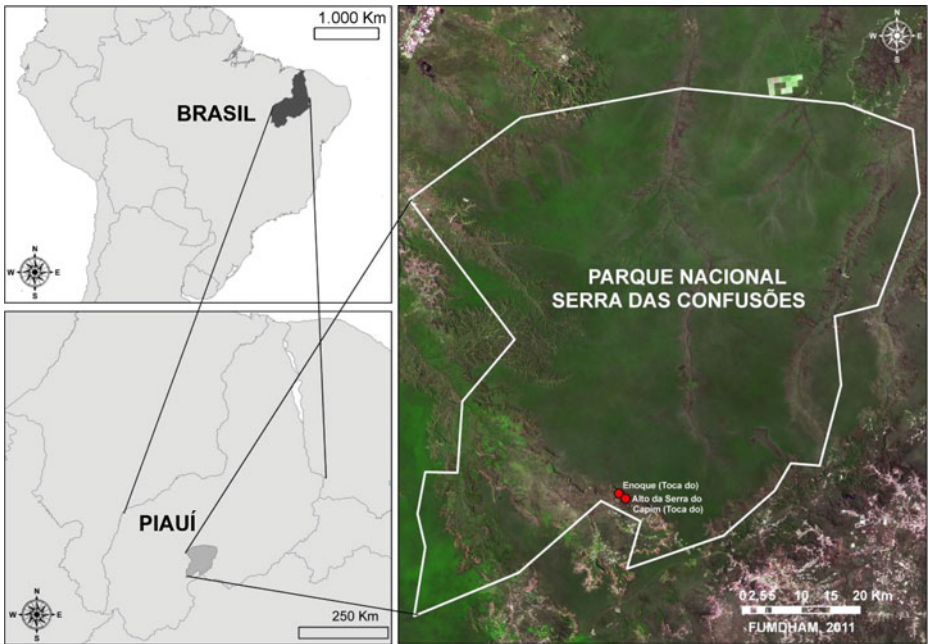


Fig. 1 Map of the Parque Nacional Serra das Confusões and Toca do Enoque site

analyzed with powder X-ray diffractometry, Fourier-transform infrared spectroscopy and ^{57}Fe transmission Mössbauer spectroscopy at 298 K and 80 K. Mössbauer data indicate that the red ochre do contain predominantly hematite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) whereas goethite ($\alpha\text{-FeOOH}$) is the major mineral in the yellow ochre.

Keywords Archaeometry • Ochre • Funeral structures • Hematite • Goethite

1 Introduction

The Piauí state (Northeastern Brazil) hosts an extraordinary number of ancient sites, mainly prehistoric. Two of its national parks, Serra da Capivara and Serra das Confusões, draw particular interest of tourists and scientists for their palaeontological and archaeological remains, which are promptly found in caves and rock-shelters at external walls of cliffs. These rock-shelters contain an outstanding archaeological diversity of buried remains, of varied chronologies, ranging from recent ceramists groups, dating 300 years before present (BP), to human fossil skeletons, which some are recognizably older than 9,000 years BP. Data collected from some of those excavated sites have been interpreted as containing evidences of continuous human occupation since at least 100,000 years BP [1–4]. Archaeometric data have been served as important basis to characterize several of such archaeological materials [5–12].

The main objective of this work was to characterize red and yellow ochre samples collected from remaining funeral structures found in the Toca do Enoque site

Fig. 2 Funeral structure from the Toca do Enoque rock shelter

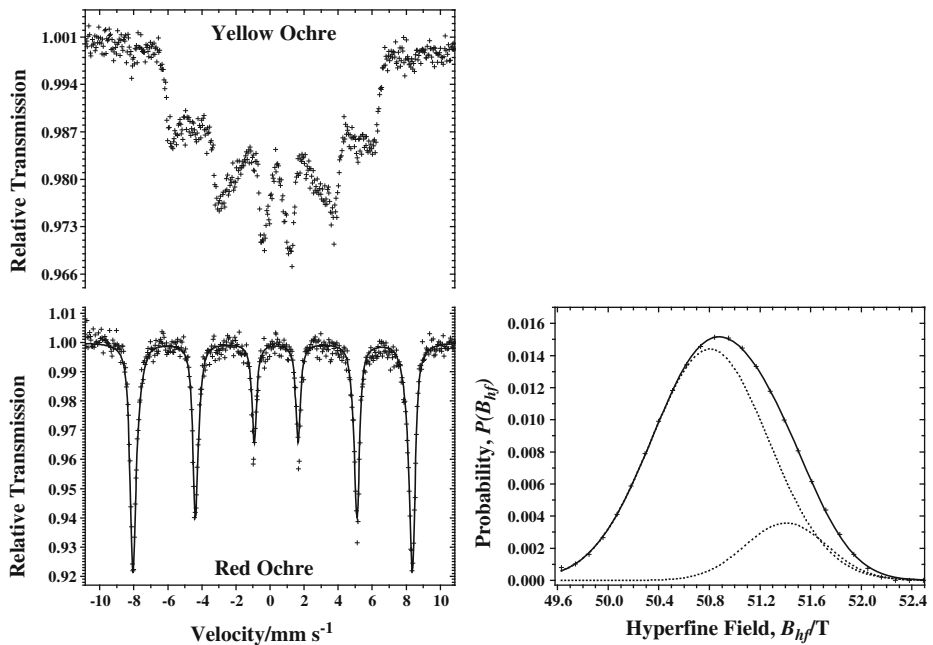


Fig. 3 ^{298}K - ^{57}Fe -Mössbauer spectra for the yellow and red ochres and corresponding profile of hyperfine field distribution for the red ochre

(Fig. 1), an archaeological rock shelter (geographical coordinates, 09° 14' 65.3" S 43° 55' 62.5" W) located in Serra das Andorinhas (Serra das Confusões National Park), rural area of the city of Guaribas, in Piauí. Several rupestrian paintings (anthropomorphic and zoomorphic motifs, along with some pure graphisms), predominantly in red, are found on the sandstone walls of this shelter. Charcoals, lithic materials, necklaces with teeth, animal bones, gastropod shells, ochres and human skeletons (dated from $6,220 \pm 40$ to $6,610 \pm 40$ years before present, BP) were identified in recent excavations in the shelter (Fig. 2) [13].

Fig. 4 80 K- ^{57}Fe -Mössbauer spectrum and corresponding profile of hyperfine field distribution for the red ochre

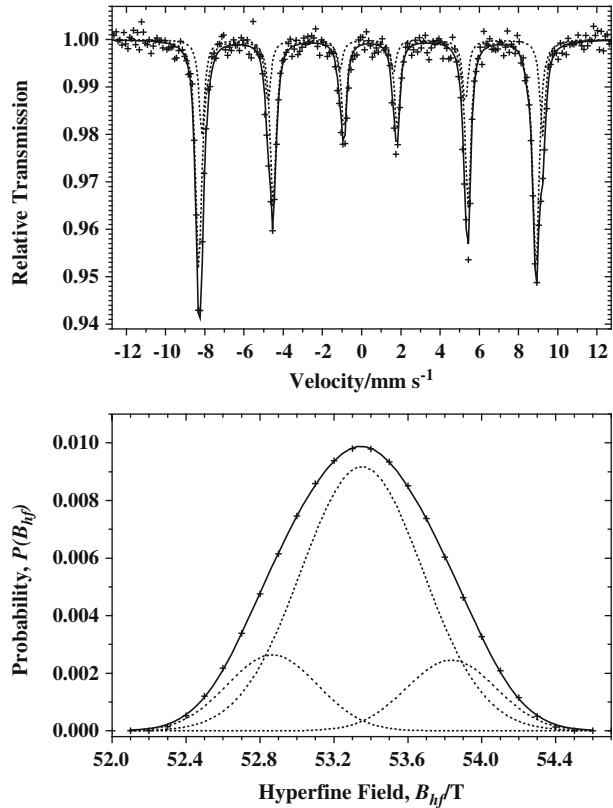


Table 1 298 K- and 80 K- ^{57}Fe -Mössbauer parameters for the red ochre

T/K	Fe site	$\delta/\text{mm s}^{-1}$	$2\varepsilon/\text{mm s}^{-1}$	$\Gamma/\text{mm s}^{-1}$	B_{hf}/T or $(B_{hf})_{max}/\text{T}$	RA/%
298	Hematite	0.37(2)	-0.21(1)	0.31 ^a	50.8(1)	85.3(1)
		0.37(2)	-0.21(1)	0.31 ^a	51.4(1)	14.7(1)
80	Hematite	0.50(1)	0.29(2)	0.34(3)	53.9(1)	27.3(1)
		0.47(4)	-0.17(1)	0.31 ^a	52.9(2)	11.0(1)
	0.47(4)	-0.17(1)	0.31 ^a	53.4(1)	51.6(1)	
	0.47(4)	-0.17(1)	0.31 ^a	53.8(2)	10.1(1)	

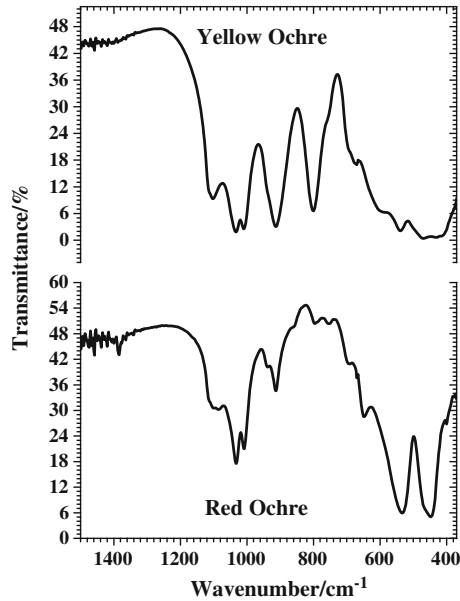
δ isomer shift relative to $\alpha\text{-Fe}$, 2ε quadrupole shift, Γ line width, B_{hf} magnetic hyperfine field, $(B_{hf})_{max}$ B_{hf} at maximum probability in the histogram profile of the hyperfine field distribution, RA relative subspectral area

^aFixed parameter during the fitting procedure. The number in parentheses are uncertainties over the last significant digit, as it was estimated from the least-squares fitting algorithm

2 Materials and methods

The Mössbauer spectra were collected at 298 K and 80 K in constant acceleration transmission mode with a ~ 15 mCi $^{57}\text{Co}/\text{Rh}$ gamma-ray source. Data were stored in a 512-channel MCS memory unit, with Doppler velocities ranging between approximately ± 10 mm s⁻¹. Mössbauer isomer shifts are quoted relatively to an $\alpha\text{-Fe}$ foil

Fig. 5 FTIR spectra for the yellow and red ochres



at room temperature. The experimental data were least-square-fitted with a model-independent hyperfine field distribution along with Lorentzian-shaped resonance lines, with the NORMOSTM-90 computer program.

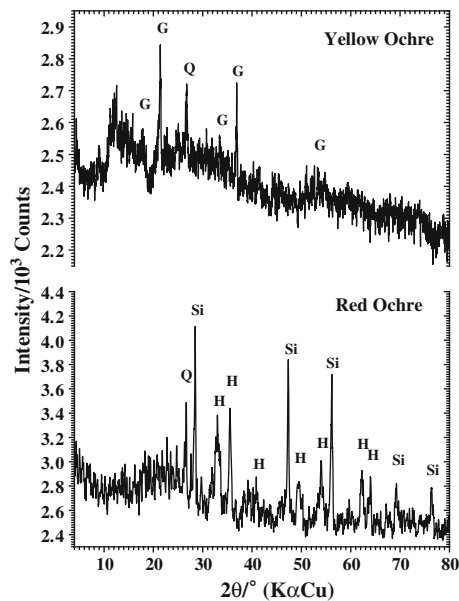
The Fourier-transform infrared absorption spectra (FTIR) were obtained with a Perkin-Elmer BX FTIR spectrometer, using KBr discs, between 4,500 and 370 cm^{-1} at a resolution of $\pm 2 \text{ cm}^{-1}$.

Powder X-Ray diffraction (XRD) measurements were performed in a Rigaku model Geigerflex diffractometer, using $\text{Cu}(\text{K}\alpha)$ radiation, operating at 32.5 kV and 25.0 mA, scanning from 4° to 80° (2θ) at scan rate of 4° min^{-1} , with silicon as an internal standard.

3 Results and discussion

Mössbauer spectra (Figs. 3 and 4) and corresponding hyperfine data (Table 1) indicate that the red ochre do contain predominantly hematite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) whereas the yellow ochre contains mainly goethite ($\alpha\text{-FeOOH}$). A remarkable point is that part (27.3(1)% of the relative subspectral area) of this hematite was found to undergo the Morin transition (characteristic temperature, $T_M \sim 260 \text{ K}$), as the quadrupole shift value changes from $-0.21(1) \text{ mm s}^{-1}$ (at 298 K; Fig. 3) to $+0.29(2) \text{ mm s}^{-1}$ (at 80 K; Fig. 4). This fraction is likely of bigger particles, low-isomorphically substituted and better crystallized hematite than is that not undergoing the Morin transition. The yellow ochre sample, on the other hand, renders a complex spectrum at 298 K (Fig. 3), suggesting some superparamagnetic relaxation; the corresponding spectrum 80 K (pattern not shown) reflects a well-ordered magnetic structure. New analyses are still in progress in order to get complementary data also from other techniques, as from magnetic measurements, powder XRD diffraction with synchrotron source, scanning

Fig. 6 XRD patterns for the yellow and red ochres. *Si* silicon, *H* hematite, *G* goethite, *Q* quartz



and transmission electron microscopy images and energy dispersive spectroscopy, in order to allow safer assignments for all of its Mössbauer spectral contributions.

The infrared spectrum of the red ochre shows prominent bands at 448 and 534 cm^{-1} , which are assignable to hematite. By contrast yellow ochre shows a band arising from $\nu(\text{OH})$ at 3,112 cm^{-1} together with intense bands at 912 and 800 cm^{-1} , due to goethite. The IR spectroscopy data (Fig. 5) has provided a valuable way to detect and differentiate between hematite and goethite in these ochre samples [14–16].

Powder X-ray patterns are presented in Fig. 6. All three phases are identified by comparing with JCPDS [17] standards: hematite (JCPDS card # 33-664), goethite (card # 29-713) and quartz (card # 46-1045). Silicon (corresponding JCPDS card # 27-1402) was admixed to samples, as internal standard.

4 Conclusions

From these data, yellow and red ochres found among remaining structures of prehistoric burials of human funerals, from the Toca do Enoque site, were found to be constituted mainly of goethite (yellow ochre), hematite (red) and quartz. From Mössbauer data, part of the hematite in red ochre undergoes the Morin transition, revealing a bulkier and better crystallized hematite, relatively to those so far reported, from similar prehistoric sites. These results also support the essential role of ^{57}Fe Mössbauer spectroscopy as central archaeometric technique to identify and characterize iron-bearing prehistoric materials from geological origin, as a basis to build safer models and hypothesis, as of anthropological nature, concerning the first human groups occupation in the American continent.

Acknowledgements Work financially supported by CNPq, FAPEMIG and FUMDHAM (Brazil). CAPES (Brazil) grants the Visiting Professor PVNS fellowship to JDF at UFVJM.

References

1. Guidon, N., Delibrias, G.: Carbon-14 dates point to man in the Americas 32,000 years ago. *Nature* **321**, 769–771 (1986)
2. Guidon, N., Pessis, A.-M., Parenti, F., Guérin, C., Peyre, E., Santos, G.M.: Pedra Furada, Brazil: paleoindians, paintings, and paradoxes. *Athena Rev.* **3**(2), 42–52 (2002)
3. Santos, G.M., Bird, M.I., Parenti, F., Fifield, L.K., Guidon, N., Hausladen, P.A.: A revised chronology of the lowest occupation layer of Pedra Furada Rock Shelter, Piauí, Brazil: the Pleistocene peopling of the Americas. *Quat. Sci. Rev.* **22**, 2303–2310 (2003). doi:[10.1016/S0277-3791\(03\)00205-1](https://doi.org/10.1016/S0277-3791(03)00205-1)
4. Valladas, H., Mercier, N., Michab, M., Joron, J.L., Reyss, J.L., Guidon, N.: TL age-estimates of burnt quartz pebbles from the Toca do Boqueirão da Pedra Furada (Piauí, Northeastern Brazil). *Quat. Sci. Rev.* **22**, 1257–1263 (2003). doi:[10.1016/S0277-3791\(03\)00029-5](https://doi.org/10.1016/S0277-3791(03)00029-5)
5. Watanabe, S., Ayta, W.E.F., Hamaguchi, H., Guidon, N., La Salvia, E.S., Maranca, S., Baffa Filho, O.: Some evidence of a date of first humans to arrive in Brazil. *J. Archaeol. Sci.* **30**, 351–354 (2003). doi:[10.1006/jasc.2002.0846](https://doi.org/10.1006/jasc.2002.0846)
6. Pessis, A.-M., Guidon, N.: Dating rock art paintings in Serra de Capivara National Park. *Adoranten* **1**, 49–59 (2009)
7. Lage, M.C.S.M.: Etude archéométrique de l'art rupestre du sud-est du Piauí—Brésil. Ph.D. thesis, Université Paris 1 Panthéon-Sorbonne (1990)
8. Lage, M.C.S.M.: Dating of the prehistoric paintings of the archaeological area of the Serra da Capivara National Park. In: Strecker, M., Bahn, P. (eds.) *Dating and the earliest known rock art*, pp. 49–52. Oxbow Books, Oxford (1999)
9. Cavalcante, L.C.D., Lage, M.C.S.M., Pereira, M.C., Fabris, J.D.: Estudo químico e espectroscópico dos pigmentos pré-históricos do sítio de arte rupestre Arco do Covão, Piauí, Brasil. *Int. J. South Am. Archaeol.* **3**, 59–66 (2008)
10. Cavalcante, L.C.D., Lage, M.C.S.M., Fabris, J.D., Etchevarne, C.A.: Análise arqueométrica de pintura rupestre do sítio Poções, Bahia, Brasil. *Rev. Arqueol.* **22**, 95–103 (2009)
11. Cavalcante, L.C.D., Lage, M.C.S.M., Fabris, J.D.: Análise química de pigmento vermelho em osso humano. *Quim. Nova* **31**(5), 1117–1120 (2008). doi:[10.1590/S0100-40422008000500034](https://doi.org/10.1590/S0100-40422008000500034)
12. Alves, T.L., Brito, M.A.M.L., Lage, M.C.S.M., Cavalcante, L.C.D., Fabris, J.D.: Pigmentos de pinturas rupestres pré-históricas do sítio Letreiro do Quinto, Pedro II, Piauí, Brasil. *Quim. Nova* **34**(2), 181–185 (2011). doi:[10.1590/S0100-40422011000200002](https://doi.org/10.1590/S0100-40422011000200002)
13. Guidon, N., Luz, M.F.: Sepultamentos na Toca do Enoque (Serra das Confusões-Piauí). *Fundamentos* **8**, 115–123 (2009)
14. Mortimore, J.L., Marshall, L.-J.R., Almond, M.J., Hollins, P., Matthews, W.: Analysis of red and yellow ochre samples from Clearwell Caves and Çatalhöyük by vibrational spectroscopy and other techniques. *Spectrochim. Acta A* **60**, 1179–1188 (2004). doi:[10.1016/j.saa.2003.08.002](https://doi.org/10.1016/j.saa.2003.08.002)
15. Marshall, L.-J.R., Williams, J.R., Almond, M.J., Atkinson, S.D.M., Cook, S.R., Matthews, W., Mortimore, J.L.: Analysis of Ochres from Clearwell Caves: the role of particle size in determining colour. *Spectrochim. Acta A* **61**, 233–241 (2005). doi:[10.1016/j.saa.2004.03.041](https://doi.org/10.1016/j.saa.2004.03.041)
16. Cornell, R.M., Schwertmann, U.: *The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim (2003). ISBN 3-527-30274-3
17. JCPDS—Joint Committee on Powder Diffraction Standards: *Mineral Powder diffraction files data book*. Swarthmore, Pennsylvania (1980)

Arte rupestre e problemas de conservação da Pedra do Cantagalo I

Luis Carlos Duarte Cavalcante

Departamento de Ciências Naturais e Arqueologia, Universidade Federal do Piauí, Brasil
Email address: cavalcanteufpi@yahoo.com.br

Andrews Araújo Rodrigues

Departamento de Ciências Naturais e Arqueologia, Universidade Federal do Piauí, Brasil
Email address: andy_arqueo@hotmail.com

Int. J. S. Am. Archaeol. 7: 15-21 (2010)
ID: *ijsa00039*



1.633
Impact
Factor

This information is current as of September 2010

E-mails Alerts

To receive free email alerts when new articles cite this article - sign up in the box at the top right corner of the article, see:
<http://www.ejournals.syllabapress.com/ealerts.html>

Rights & Permissions

To reproduce this article in part (figures, tables) or in entirety, see:
<http://www.ejournals.syllabapress.com/rightperm.html>

Reprints

To order reprints, see:
<http://www.ejournals.syllabapress.com/reprints.html>

Arte rupestre e problemas de conservação da Pedra do Cantagalo I

Luis Carlos Duarte Cavalcante

Departamento de Ciências Naturais e Arqueologia, Universidade Federal do Piauí, Brasil

Email address: cavalcanteufpi@yahoo.com.br

Andrews Araújo Rodrigues

Departamento de Ciências Naturais e Arqueologia, Universidade Federal do Piauí, Brasil

Email address: andy_arqueo@hotmail.com

Available online in September 2010

Abstract

This paper presents the Pedra do Cantagalo I rock art site, a sandstone shelter located in the rural area of the city of Piri-piri, Piauí State, Brazil. The main characteristic of the site is the presence of rock paintings and engravings. The exceptional collection of more than 1,900 rock paintings consists of geometric graphisms, anthropomorphic and zoomorphic (generally ornitomorphic) motifs, painted in yellow, black, gray, white, orangish and in different tonalities of red. The vegetation, fauna and the state of conservation of the rock paintings, are mentioned. © 2007-2010 Archaeodiversity Research Group & Syllaba Press. All rights reserved.

Keywords: Rock paintings, Rock engravings, Cultural heritage, Conservation, Pedra do Cantagalo I.

Resumo

Este artigo apresenta o sítio de arte rupestre Pedra do Cantagalo I, um abrigo sob rocha arenítica localizado na área rural da cidade de Piri-piri, estado do Piauí, Brasil. A principal característica do sítio é a presença de pinturas rupestres e gravuras. A excepcional coleção de mais de 1.900 pinturas rupestres consiste de grafismos geométricos, motivos antropomorfos e zoomorfos (geralmente ornitomorfos), pintados em amarelo, preto, cinza, branco, alaranjado e em tonalidades diferentes de vermelho. A vegetação, fauna e o estado de conservação das pinturas rupestres são mencionados. © 2007-2010 Archaeodiversity Research Group & Syllaba Press. All rights reserved.

Palavras-Chave: Pinturas rupestres, Gravuras rupestres, Patrimônio cultural, Conservação, Pedra do Cantagalo I.

Introdução

O interesse pelo estudo da pré-história brasileira é antigo e remonta à época da colonização do país, porém os primeiros estudos sistematizados e projetos acadêmicos só começaram a partir da década de 1960, o que torna a arqueologia brasileira bastante recente (Gaspar, 2003). No que se refere especialmente ao estudo dos registros rupestres, dispersos pelo território brasileiro, o desconhecimento arqueológico de grandes áreas, apesar de já terem sido feitos levantamentos significativos, a falta de monografias dedicadas ao estudo de enclaves arqueológicos e um acentuado individualismo na hora das definições fazem com que o rico acervo dos grafismos rupestres não se apresente com divisões nem definições claramente estabelecidas e nem sejam reconhecidos, catalogados e estudados em toda a sua totalidade (Martin 2008).

A arte Rupestre no Nordeste do Brasil

Gabriela Martin (Martin 2008) faz um levantamento constante das pesquisas arqueológicas desenvolvidas no Nordeste brasileiro e destaca a atuação de Anne-Marie Pessis, nos estados de Pernambuco, Bahia e Rio Grande do Norte, explorando os sítios rupestres dessas áreas desde os anos 1980, cujo trabalho e esforço resultaram em uma importante obra de conteúdo reflexivo dedicado ao registro rupestre da região, realizando, além de um trabalho de levantamento de dados, a “interpretação” dos registros rupestres em conjunto com o contexto arqueológico existente.

O estudo da arte rupestre na Bahia tem ganhado novo fôlego, especialmente pelos trabalhos recentes de Celito Kesting (2007, 2001), Daniele Luso (2005), Carlos Etchevarne (2007) e Maria Beltrão (2000), os quais têm evidenciado um número significativo de novos sítios arqueológicos portadores de pinturas e gravuras rupestres no interior do território baiano.

No Piauí, a partir dos anos 1970, a pesquisadora Niéde Guidon e uma equipe multidisciplinar tem dedicado esforços para o avanço e divulgação das pesquisas desenvolvidas no sudeste do estado, tornando-o conhecido internacionalmente por apresentar, na área do Parque Nacional Serra da Capivara e em seu entorno, a maior concentração de sítios de arte rupestre do mundo. As informações coletadas até o presente permitem apontar a prática pictórica há mais de 30.000 anos antes do presente (Guidon et al. 2002, Watanabe et al. 2003), além da evidência de um ambiente pretérito com características substancialmente diferentes daquelas verificadas atualmente (Guérin e Faure 2004a, 2004b, Guidon et al. 2002, Faure et al. 1999, Guérin e Faure 1999, Guérin et al. 1996).

Os testemunhos e desafios do Norte do Piauí

O esforço desenvolvido no sertão do sudeste piauiense e a exuberância e elevado número de abrigos portadores de arte rupestre naquela área, não podem obscurecer os vestígios, de mesma magnitude de beleza e importância, dispersos pelo restante do território do estado. Os testemunhos da presença e atividade de grupos humanos pré-históricos, manifestados especialmente sob a forma de grafismos rupestres, estão presentes de norte a sul do Piauí.

O Núcleo de Antropologia Pré-Histórica, da Universidade Federal do Piauí, tem atuado intensivamente no norte piauiense, evidenciando inúmeros sítios arqueológicos, os quais esperam a intervenção de pesquisadores, para serem estudados e preparados para visitação pública, após minuciosa investigação, diagnóstico e intervenção nos problemas de conservação (NAP-UFPI/IPHAN 1986-2003).

Face ao exposto e visando o conhecimento e a conservação dos sítios arqueológicos portadores de arte rupestre da região Norte do Piauí, especificamente, daqueles localizados no município de Piripiri, os objetivos principais deste artigo são divulgar o levantamento e análise dos grafismos rupestres e o diagnóstico dos principais problemas de conservação do abrigo Pedra do Cantagalo I (Figura 1), Piripiri, Piauí, Brasil.

Metodologia

Os trabalhos foram realizados preponderantemente em campanhas de campo, empreendidas com o objetivo de coletar dados sobre o suporte rochoso; cor, quantidade e dimensões dos registros gráficos; quantidades de painéis pictóricos; alturas dos registros em relação ao solo atual; identificação da vegetação do entorno; obtenção das coordenadas geográficas, altitude (via utilização de GPS Garmin Etrex, Datum WGS 84) e posição geográfica da abertura do sítio, entre outros aspectos.

Inicialmente a mancha gráfica foi dividida em painéis; posteriormente realizou-se a contagem dos



Figura 1. Vista parcial do abrigo Pedra do Cantagalo I, Piripiri, Piauí.

registros rupestres, por painel; verificou-se a recorrência dos motivos representados; a observação das cores dos pigmentos usados na elaboração dos grafismos; a medição da espessura média dos traços gráficos e dos tamanhos das figuras. Além disso, realizou-se o levantamento fotográfico com e sem escala IFRAO (das pinturas, dos depósitos de alteração e do ambiente do entorno), bem como a ocorrência de sobreposições de cores.

Também foi de interesse de investigação o levantamento dos principais problemas de conservação de arte rupestre e a identificação dos depósitos de alteração que impedem a perfeita visualização dos registros gráficos.

A identificação, tanto quanto possível, da fauna habitante da área, bem como da flora, como citado anteriormente, foi feita com o auxílio de moradores da área próxima ao sítio e ficou circunscrita, por enquanto, aos nomes vulgares.

Geomorfologia da área

O ambiente geológico da área de interesse apresenta formações semelhantes às do Parque Nacional de Sete Cidades, com as superfícies rochosas esculpidas pelo processo de erosão eólica, pluviosão e erosão diferencial, formando monumentos geológicos que apresentam feição semelhante a carapaças de tartaruga, parte do sistema da Formação Cabeças, Membro-Oeiras. As rochas paleozóicas são constituídas na sua essência por arenitos médios a grosseiros com aspectos geomorfológicos distintos (IBDF 1979).

Segundo Fortes (1996), essa formação apresenta uma singularidade em relação a outras regiões do estado e até mesmo do país, pois se caracteriza por uma cúpula elíptica de cor parda escura, quase negra, resultante de uma película mais ou menos densa, parecendo com resíduos de sucessivas gerações de líquens, sobrepostas sobre a face da rocha, inteiramente recoberta por escamas poligonais, as quais, vistas mais de perto, aparentam estar imbricadas como telhas. Ainda segundo o autor, as

escamas ou polígonos dos flancos são bem delineados e tem superfícies suavemente abauladas, mas próximo do topo passam para polígonos encimados por formas menos regulares de pequenos picos arredondados e miniaturas de muralhas semicirculares, tudo isto constituído de areias consolidadas, que lhe dão esta feição.

Já as irregularidades nas poligonações nas bases dos mosaicos de tartaruga se devem em parte à interferência das macambiras (*Bromelia laciniosa*) que ali estiveram enrijecendo porções da face dos monumentos geológicos, apresentando em algumas partes as superfícies esbranquiçadas, onde não proliferam os líquens, também resultados de tais plantas rupestres, que se desenvolvem nos locais de ancoragem (Fortes 1996).

O sítio Pedra do Cantagalo I

A Pedra do Cantagalo I localiza-se a aproximadamente 30 km da sede do município de Piripiri, no povoado Jardim. O acesso é feito pela BR 404, no sentido Piripiri-Pedro II, após se percorrer cerca de 21 km, adentrando numa estrada carroçal, à esquerda, na altura do povoado Pé do Morro. Trata-se de um abrigo sob rocha arenítica, em avançado estado de degradação natural, apresentando, nas paredes abrigadas, uma extensa mancha gráfica (80 m e 30 cm) de exuberante beleza e grande impacto visual (Figura 2). O número de registros gráficos é tão elevado e a ocorrência de sobreposição das inscrições é tão recorrente que, a primeira vista, parece impossível realizar o levantamento da arte rupestre presente no sítio. Além das pinturas rupestres, observa-se também a presença de registros gravados (Figura 3), marcadamente na forma de cúpules.

A mancha gráfica está disposta no plano Sul-Norte e a orientação geográfica da abertura do abrigo é para o Leste, situando-se nas coordenadas 4° 25'07,7" de latitude Sul e 41°40'20,2" de longitude Oeste, a 232 m de altitude em relação ao nível do mar (medidas tomadas com uma precisão de 11 m, Datum WGS 84).

Para facilitar o levantamento dos dados, a mancha gráfica foi dividida em 17 painéis, observando-se majoritariamente a presença de grafismos geométricos, havendo também carimbos de mãos, antropomorfos e zoomorfos, especialmente ornitomorfos, pintados nas cores preta, amarela, cinza, branca, rosa, vinho, alaranjado e predominância absoluta da vermelha, em várias tonalidades, contabilizando pelo menos 1.962 pinturas, sem considerar as manchas gráficas com vestígios de pigmentos, com as quais o número de registros rupestres pintados é da ordem de 3.549 (Figuras 4 e 5).

Há alguns registros gráficos feitos na base da rocha (tanto pintados quanto gravados), ao passo que os grafismos mais altos situam-se a aproximadamente 7,20 m, em relação ao solo atual. A largura do traço

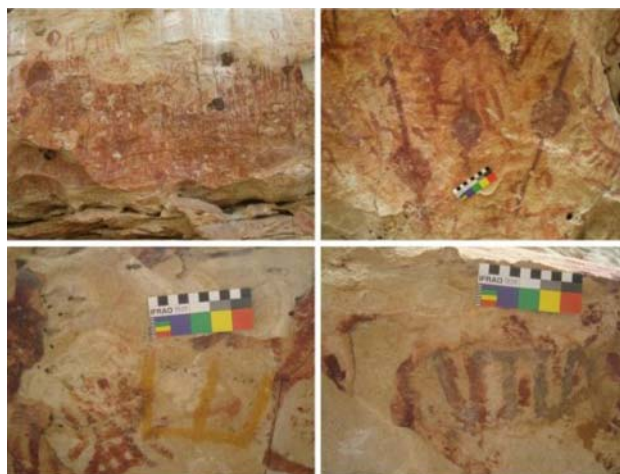


Figura 2. Pinturas rupestres do abrigo Pedra do Cantagalo I, destacando a recorrência de ornitomorfos e do único grafismo na cor cinza, com sobreposição de vermelho e amarelo.

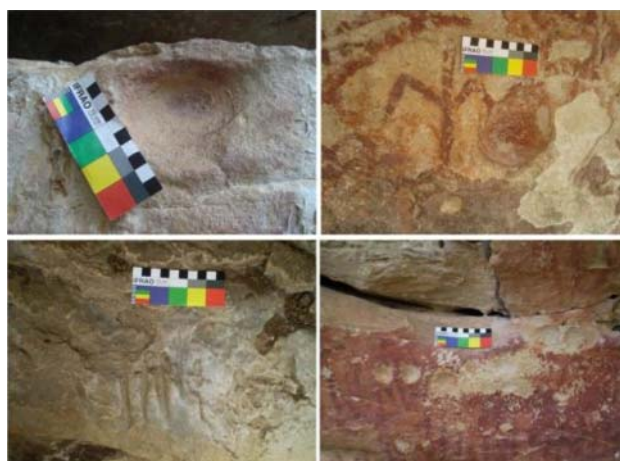


Figura 3. Gravuras rupestres (algumas pintadas). Pedra do Cantagalo I.



Figura 4. Grafismos rupestres do abrigo Pedra do Cantagalo I.

variou de 0,15 cm a 3,0 cm, havendo traços de 0,15; 0,2; 0,3; 0,4; 0,6; 0,7; 0,8; 0,9; 1,0; 1,1; 1,2; 1,3; 1,4; 1,5; 1,6; 1,8; 2,0; 2,2; 2,5; 2,6 e 3,0 cm, sugerindo que as pinturas foram elaboradas, em sua maioria, com os dedos das mãos, como atesta a elevada recorrência de digitais, embora o uso de fibras, galhos ou espinhos de vegetais provavelmente tenham sido utilizados para obtenção de traços mais finos e delicados.

A presença das gravuras rupestres (Figura 3) destaca-se, sobretudo, por algumas estarem pintadas, fato bastante raro nos sítios de arte rupestre do nordeste brasileiro.

A identificação da flora (Figura 6) do entorno e da fauna presente ou usuária do abrigo foi feita com o auxílio de um morador local, que atuou como guia. A flora é basicamente composta de espécies típicas da caatinga com intrusões de cerrado, nominalmente murici, faveira, angelim, jatobá, amargoso, mandacaru, farinha-seca, mutinha, macambira, capim de carrasco, mapirunga, fonte, piquiá, pau-terra-da-folha-pequena e xique-xique.

A fauna que freqüenta periodicamente o abrigo é composta de caprinos, suínos, bovinos e felinos (onça suçuarana), pássaros de espécies variadas (principalmente filhotes de coã), marimbondos amarelos e pretos, aranhas, abelhas italiana e arapuá, roedores (preá e rabudinho), lagartos (carambolo, tejo, etc.) e cupins.

A fonte de água mais próxima é um córrego (conhecido como Riachinho da Pedra do Cantagalo) temporário, a aproximadamente 50 m das paredes com pinturas rupestres. Há um riacho permanente, há pouco mais de um quilômetro, passando em um complexo de cavernas subterrâneas chamado Furna do Morcego.

O levantamento dos principais problemas de conservação apontou a presença de ninhos de vespas (popularmente conhecidas como maria-pobre; sobre o

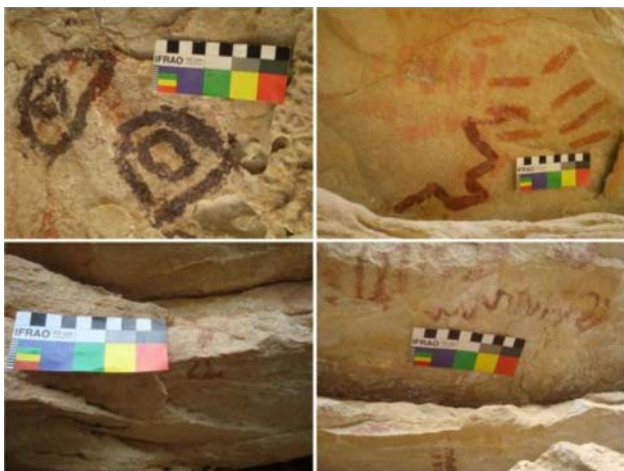


Figura 5. Registros rupestres do abrigo Pedra do Cantagalo I, destacando os grafismos elaborados em traço mais fino.



Figura 6. Vegetação do entorno do abrigo Pedra do Cantagalo I, Piripiri, Piauí.



Figura 7. Ninhos de vespas e dejetos de caprinos e de pássaros. Abrigo Pedra do Cantagalo I.



Figura 8. Área com várias marcas de deslocamentos do suporte rochoso, eflorescências salinas, ninhos de marimbondos, galerias de cupins passando sobre grafismos rupestres e cupinzeiro, na base do abrigo. Sítio Pedra do Cantagalo I, Piripiri, Piauí.

suporte rochoso e em alguns casos sobre os registros gráficos) (Figura 7), de marimbondos (Figura 8) e de abelhas, sobretudo dificultando a realização dos trabalhos arqueológicos, pois os insetos são muito agressivos, atacando freqüentemente quem se aproxima da área abrigada. Há também muitos dejetos de animais, especialmente caprinos (Figura 7), que sobem para as plataformas naturais formadas na rocha, de sorte que os desejos deixados por estes formam uma solução escura e viscosa, que escorre sobre os grafismos e ataca os pigmentos das pinturas. Os pássaros, que se abrigam nas cavidades ou reentrâncias mais altas do abrigo, também deixam seus dejetos (Figura 7), os quais escorrem sobre os registros gráficos.

Verificou-se também a presença de teias de aranhas e de galerias de cupins (Figura 8), sobre pinturas rupestres, bem como de um grande cupinzeiro, fixado em uma das extremidades do abrigo.

Há ainda a presença de muitas eflorescências salinas (Figura 8) em vários pontos com pinturas rupestres, cobrindo os registros gráficos e causando escamações e deslocamentos do suporte rochoso



Figura 9. Fragmentos da matriz rochosa, dispersos na base do abrigo, portando partes de inscrições rupestres. Pedra do Cantagalo I, Piripiri, Piauí.



Figura 10. Intervenções antrópicas: mancha de fumaça, lixo e pichações. Pedra do Cantagalo I, Piripiri, Piauí.

(Figura 8). Nos deslocamentos, vários dos fragmentos que se despreendem da matriz rochosa, levam consigo partes de inscrições rupestres (Figura 9).

Além desses, há ainda outros problemas de conservação, oriundos de agentes naturais, tais como manchas de escoamento de água das chuvas, plantas grimpantes, presas ao suporte rochoso, abrasão das pinturas por poeira, dispersa pelos ventos, bem como a abrasão causada pelo roçar dos corpos dos animais,



Figura 11. Marcas de tiros. Pedra do Cantagalo I, Piripiri, Piauí.

que repousam no abrigo e que sobem para as áreas com pinturas.

Finalmente, os problemas de conservação são intensificados por intervenções antrópicas (Figura 10), havendo manchas de fumaça (causadas pela retirada de ninhos de marimbondos e pela coleta de mel), lixo (deixado na base e no entorno do abrigo), além de pichações pintadas e gravadas, inclusive sobre pinturas rupestres, bem como marcas de tiros, com alguns grafismos quase integralmente destruídos (Figura 11).

A prática de atear fogo, sobretudo para retirada de mel, além de danificar, com fuligem, os grafismos, causa o superaquecimento do paredão. Em decorrência desse hábito, algumas pinturas se encontram em avançado estágio de degradação e outras apresentam danos irreparáveis.

O guia local relatou que a área em que a Pedra do Cantagalo I está inserida, distando aproximadamente 25 m do paredão com grafismos rupestres, já foi utilizada para lavoura, tendo ocorrido a derrubada e queima da flora nativa, para a abertura de “roçados”, há mais ou menos 30 anos atrás. Essa ação é demasiado danosa, na medida em que altera o microclima do ambiente, acelerando a degradação do suporte e dos grafismos presentes no sítio.

Especialmente as pinturas rupestres e os problemas de conservação foram detalhadamente documentados em caderno de campo e registrados digitalmente, compondo um banco de imagens com mais de 1.000 fotografias, detalhando diversos aspectos de análise.

Os relatos dos moradores do entorno remetem para visitas esporádicas ao abrigo, de pesquisadores ou curiosos, com o registro danoso de retirada de material arqueológico exposto em superfície. Além desses detalhes, também foi relatado que a presença dos animais, na área abrigada, acumula muito esterco caprino, o que já levou ao recolhimento de 32 sacos de estrume, com uma média de 20 kg por saco.

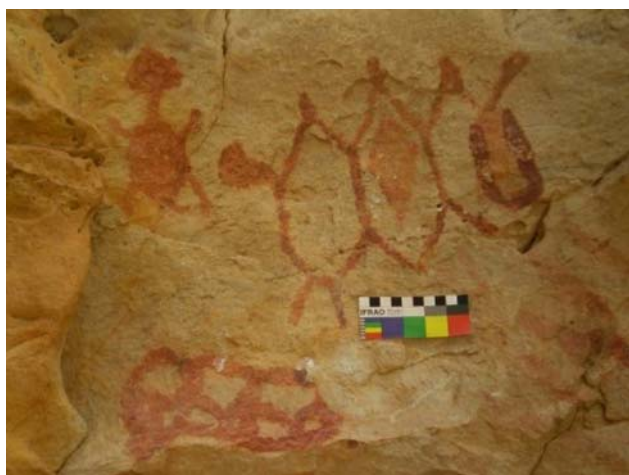


Figura 12. Grafismos rupestres do Sítio Pedra do Cantagalo I.



Figura 13. Líticos lascados, dispersos no solo superficial. Pedra do Cantagalo I.



Figura 14. Líticos polidos e fragmentos cerâmicos, dispersos no solo superficial. Pedra do Cantagalo I.

Considerações finais

A grande quantidade de registros rupestres (pinturas e gravuras) presentes no Sítio Pedra do Cantagalo I evidenciam a importância desse abrigo, especialmente pela diversidade de cores utilizadas na elaboração dos grafismos, elevada recorrência de sobreposições de registros gráficos e exuberante beleza dos motivos representados (Figura 12).



Figura 15. Ocre vermelho e moedor, com vestígios de pigmento amarelo, dispersos no solo superficial do abrigo Pedra do Cantagalo I.

O elevado número de problemas de conservação de arte rupestre remete para a necessidade urgente de intervenções de conservação, visando eliminar e/ou barrar, tanto quanto possível, a ação dos agentes degradantes.

O isolamento da área do abrigo, para conter o acesso de animais de médio e grande porte, precisa de urgência, pois o solo da área abrigada e entorno apresenta vestígios líticos lascados (Figura 13) e polidos (Figura 14), além de fragmentos cerâmicos (Figura 14), dispersos na superfície.

No solo superficial do abrigo também é possível verificar um pedaço de ocre vermelho, bem como um moedor, ainda com vestígios de pigmento amarelo (Figura 15), constituindo-se, estes e os demais vestígios líticos e cerâmicos, em importantes testemunhos, para o conhecimento dos grupos humanos autores dos registros rupestres.

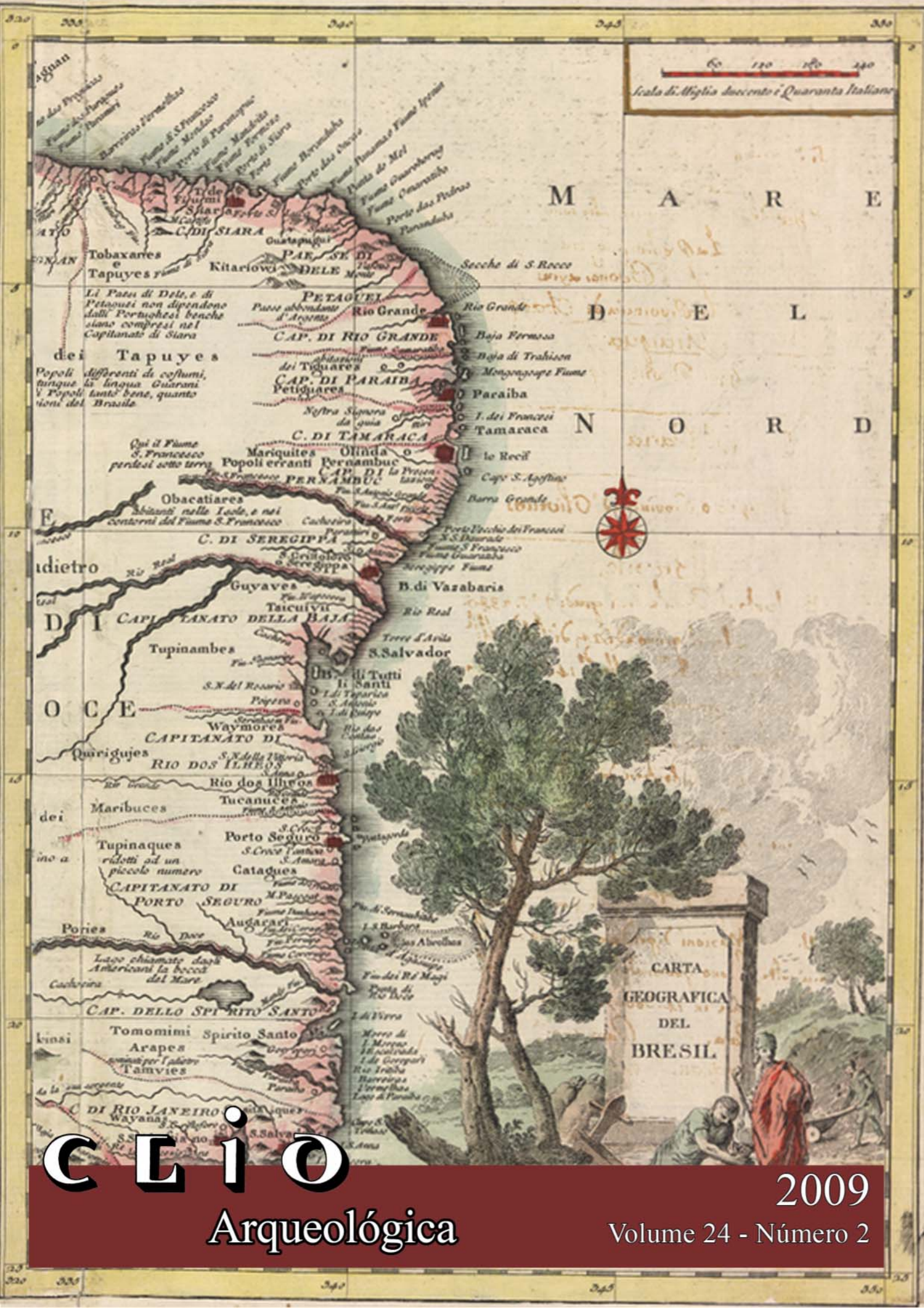
As próximas etapas das pesquisas na Pedra do Cantagalo I, além das intervenções de conservação, que se colocam como um grande desafio, dada a dimensão da mancha gráfica e o elevado número de depósitos de alteração, irão focar a caracterização química e mineralógica dos pigmentos das pinturas rupestres e das eflorescências salinas, bem como a coleta e análise dos vestígios dispersos no solo superficial.

Agradecimentos

Os autores são gratos à Universidade Federal do Piauí, por possibilitar a Andrews Araújo Rodrigues o engajamento na Iniciação Científica Voluntária.

Referências

- Beltrão, M.
2000. Ensaio de Arqueologia: uma abordagem transdisciplinar. Zit Gráfica e Editora, Rio de Janeiro.
- Etchevarne, C.
2007. Escrito na pedra: cor, forma e movimento nos grafismos rupestres da Bahia/Written on stone: color, form and movement in the rock graphics of Bahia. Odebrecht, Rio de Janeiro.
- Faure, M.; Guérin, C.; Parenti, F.
1999. Découverte d'une mégafaune holocène à la Toca do Serrote do Artur (aire archéologique de São Raimundo Nonato, Piauí, Brésil): A gruta do Serrote do Artur (área arqueológica de São Raimundo Nonato, Piauí, Brasil): datações holocênicas para megafauna de mamíferos. C. R. Acad. Sci. Paris, Sciences de la terre et des planètes 329:443-448.
- Fortes, F. P.
1996. Geologia de Sete Cidades. Fundação Cultural Monsenhor Chaves, Teresina.
- Gaspar, M.
2003. A arte rupestre no Brasil. Jorge Zahar, Rio de Janeiro.
- Guérin, C.; Faure, M.
2004a. *Scelidodon piauiense* nov. sp., nouveau Mylodontidae Scelidotheriinae (Mammalia, Xenarthra) du Quaternaire de la région du parc national Serra da Capivara (Piauí, Brésil). C. R. Palevol 3:35-42.
- Guérin, C.; Faure, M.
2004b. *Macrauchenia patachonica* Owen (Mammalia, Litopterna) de la région de São Raimundo Nonato (Piauí, Nordeste brésilien) et la diversité des *Macraucheniiidae* pléistocènes. Geobios 37:516-535.
- Guérin, C.; Faure, M.
1999. *Palaeolama* (*Hemiauchenia*) *niedae* nov.sp., nouveau Camelidae du Nordeste brésilien et sa place parmi les Lamini d'Amérique du Sud. Geobios 32 :629-659.
- Guérin, C.; Curvello, M. A.; Faure, M.; Hugueney, M.; Mourer-Chauviré, C.
1996. The Pleistocene fauna of Piauí (Northeastern Brazil): Palaeoecological and biochronological implications. Fundamentos 1(1):55-103.
- Guidon, N.; Pessis, A.-M.; Parenti, F.; Guérin, C.; Peyre, E.; Santos, G. M.
2002. Pedra Furada, Brazil: paleoindians, paintings, and paradoxes, Athena Review 3(2):42-52.
- Instituto Brasileiro de Desenvolvimento Florestal - IBDF.
1979. Plano de Manejo do PARNA de Sete Cidades, Brasília.
- Kesting, C.
2007. Identidade dos grupos pré-históricos de Sobradinho – BA. Tese de Doutorado, Universidade Federal de Pernambuco.
- Kesting, C.
2001. Registros rupestres na área arqueológica de Sobradinho, BA. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Pernambuco.
- Luso, D. L.
2005. Registros rupestres na área arqueológica de Sobradinho, BA: estudo cenográfico do Boqueirão do Brejo de Dentro. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Pernambuco.
- Martin, G.
2008. Pré-história do Nordeste do Brasil, 5 ed., Ed. Universitária da UFPE, Recife.
- NAP-UFPI/IPHAN.
1986 a 2003. Levantamento e Cadastramento de Sítios Arqueológicos do Estado do Piauí – 1ª a 9ª Etapas. NAP-UFPI, Teresina.
- Watanabe, S.; Ayta, W. E. F.; Hamaguchi, H.; Guidon, N.; La Salvia, E. S.; Maranca, S.; Baffa Filho, O.
2003. Some evidence of a date of first humans to arrive in Brazil. Journal of Archaeological Science 30:351-354.



Scala di Miglia duecento e Quaranta Italiane

M A R E
D E L
N O R D



CARTA
GEOGRAFICA
DEL
BRESIL

CLIO
Arqueológica

2009
Volume 24 - Número 2

A RESTAURAÇÃO DO SÍTIO ARQUEOLÓGICO PEDRA DO CASTELO

**Maria Conceição Soares Meneses Lage
Jacionira Coelho Silva
Sônia Maria Campelo Magalhães
Luís Carlos Duarte Cavalcante
Lívia Martins
Lorena Ferraro**

RESUMO

A Pedra do Castelo é um monumento geo-arqueológico localizado no município de Castelo, Piauí, utilizado desde o início da colonização da região para enterramentos e cultos religiosos cristãos e afro-brasileiros. Conhecido pelos viajantes desde fins do século XVIII e rodeado por várias lendas, o local é visitado com frequência, inclusive por romarias. Por tudo isso, foi extremamente depredado com pichações, parafinas e fuligem das velas, fixação de figuras com cimento, banho de cal nas paredes rochosas e coleta de fragmentos de rocha para chás e infusões. A degradação natural também é evidente: eflorações salinas, aberturas de fendas, nichos e portais, casas de inseto e clarabóias originadas de infiltrações. Somente um trabalho de conservação pôde devolver, embora parcialmente, sua aparência anterior.

PALAVRAS-CHAVE: Monumento geoarqueológico, Centro de cultos, Conservação

ABSTRACT

Pedra do Castelo is a geoarchaeological monument located in the municipality of Castelo, Piauí, having been used since the beginning of colonization in the region and for Christian and Afro-Brazilian burial and other religious practices. Known by late XVIII century travelers and shrouded by many legends, the place is often visited by pilgrims. For these reasons, the site has been considerably damaged by spray paint, paraffin and soot from candles, fixation of iconic images with cement, white wash on the rocky walls and the collection of fragments of rock for teas and infusions. Natural degradation is evident too: saline inflorescences, openings of slits, niches and doorways, insect nests, and holes resulting from infiltration. Only conservation work can return, albeit partially, the site to its previous appearance.

KEYWORDS: Geoarchaeological monument, Cult Center, Conservation

INTRODUÇÃO

O sítio Pedra do Castelo é uma gruta de 15 m de altura e 300 m de perímetro, cravada em rocha sedimentar arenítica da Formação Cabeças, consolidada por matriz silto-argilosa, localizado no município de Castelo do Piauí, a cerca de 20 km da sede municipal. Está situado, portanto, em área da bacia sedimentar do Parnaíba, de base rochosa quartzítica (W. & Ramsi Jr., 2003), que aflora em grande extensão e proporciona o suporte de uma *mata rupestre*.

O acelerado processo erosivo diferencial ocasionou nos estratos da Formação a feição atual do monumento, que lembra um castelo em ruínas, e o surgimento de grandes galerias em seu interior, chamadas pelos habitantes locais de salões ou sala. Uma delas “atravessa a pedra de lado a lado e nela se sepultavam mortos. Outra sala menor, a dos Anjos, servia de cemitério de crianças. O teto do castelo é atingido por meio de uma escada tosca, natural, existente na própria pedra. Este teto é plano e seu piso é forrado de capim agreste espontâneo” (BASTOS, 1994). Os “compartimentos” do bloco constituem o salão da entrada ou vestíbulo; o da faveira, onde morou um eremita; o salão Principal, em cuja entrada são depositados os ex-votos. Em forma de ‘Y’, esse salão possui duas galerias, sendo a da direita o setor com maior número de enterramentos e apresenta quatro galerias em formação, que, pela aparência foram denominadas divertículos. Diversos nichos se formaram na área interna e externa.

Em outra vertente do bloco, distante aproximadamente uns 100 metros, encontra-se o salão dos Anjos sob forma de galeria, portanto, com abertura nas duas extremidades, usado como cemitério dos infantes.

Este local foi mencionado por viajantes em 1796 (*idem*) e vem sendo visitado, ou utilizado por grupos humanos desde a pré-história, como comprovam os grafismos rupestres presentes nas diferentes áreas do sítio. No entanto, inúmeros problemas de conservação ameaçam destruir desse importante monumento arqueológico, sobretudo devido à visitação desordenada que ali acontece.

Com o objetivo de recuperar os registros rupestres desse importante monumento foi realizada a restauração do sítio pela equipe técnico-científica do Núcleo de Antropologia Pré-Histórica da UFPI, com recurso financeiro do IPHAN regional.

PROBLEMAS DE CONSERVAÇÃO

As pinturas e gravuras da Pedra do Castelo foram danificadas por diferentes fatores naturais (figura 1), mas, sobretudo, artificiais, como pichações feitas com diferentes produtos, giz, tinta a óleo, tinta a base de cal, gesso, carvão, e outros (figuras 2 a 6), além de depósitos de poeira, fuligem e parafina (figuras 7 a 10) resultantes da ação de devotos que desde o início da colonização da região utilizam o sítio como local sagrado para pagamento de promessas com deposição de ex-votos (figura 11).



Figura 1: Casas de inseto



Figura 2: Pichações com gesso das figuras danificadas



Figuras 3 e 4: Depredações com tinta óleo



Figuras 5 e 6: Grafitismo com tinta óleo e gravado



Figuras 7 e 8: Figuras implantadas com cimento



Figuras 9 e 10: Parafina nas paredes rochosas



Figura 11: Ex-votos, habitat de cupins

O imaginário da população atribui à pedra princípios curativos, considerando-a milagrosa, causa da cura de inúmeros doentes terminais e, por isso, muitos visitantes procedem à retirada de pedaços da parede para serem usados sob a forma de chá (MENESES LAGE *et al*, 2007; LAGE *et al*, 2007). Suspeita-se que vários painéis pré-históricos podem ter sido danificados para este fim, pois são diversos os locais marcados pela retirada de parte de placas pintadas.

Às sextas-feiras da Semana Santa, tradicionalmente realiza-se uma caminhada que parte de Juazeiro do Piauí, município vizinho, para visitar a Pedra do Castelo. A multidão que cresce a cada ano e pisoteia gravuras, acende velas, deixa seus ex-votos, retorna em dia de Finados, 02 de novembro, para homenagear seus mortos, antepassados aí sepultados há décadas (figuras 12 a 14).



Figuras 12 e 13: Romaria na sexta-feira santa, em 2008



Figura 14: Homenagem aos mortos sepultados no Sítio

METODOLOGIA E SEQUÊNCIA OPERACIONAL

A restauração do sítio teve início com a seleção dos 62 pontos mais críticos. Nestas áreas foram coletadas amostras de cada pichação, como gesso, carvão vegetal, giz comum e de cera, pincel atômico, tabatinga, corretivo, tinta a óleo, parafina, fuligem, assim como das galeria de cupins e dos ninhos de vespas. Em seguida foram realizadas as análises de laboratório, que contaram com a realização de testes microquímicos (SKOOG *et al*, 2006), exames por cortes estratigráficos, observação em Lupa binocular, exame em Microscópio Óptico (SILVA, 2002), e análises por: espectroscopia de Absorção Molecular na região Ultra-Violeta Visível, Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) (MENDHAM *et al*, 2002; Vogel, 1988; Maliska, web 2007) e espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS) a exemplo de outras análises já realizadas em sítios do Piauí (LAGE, 1990, 1999; DUARTE *et al*, 2003; SANTOS, 2007).

De posse da constituição dos diferentes depósitos de alteração, ainda no laboratório foram realizados testes de solubilidade com diferentes produtos e diluições. Após esta etapa foi então iniciada a intervenção de conservação no campo, que constou das ações abaixo descritas.

Ações Realizadas

As ações de conservação foram definidas de acordo com o tipo de problema.

PROBLEMAS	INTERVENÇÕES REALIZADAS
Pichação com giz branco ou gesso	Limpeza mecânica e retocagem com compressas úmidas.
Pichação com carvão vegetal	Limpeza mecânica e retocagem com compressas úmidas de álcool etílico PA.
Pichação com giz de cera	Limpeza mecânica e retocagem com compressas úmidas de tolueno PA.
Pichação com pincel atômico	Aplicação de compressas úmidas de álcool etílico PA, seguido de limpeza mecânica e retocagem com água bidestilada.
Pichação com caneta esferográfica azul	Limpeza mecânica, com o uso de esculpadores.
Pichação com hidracor	Aplicação de compressas úmidas de solvente de ceras e tintas, seguido de limpeza mecânica e retocagem com água bidestilada.
Pichação com esmalte sintético	Aplicação de compressas úmidas com metil etil cetona PA, seguido de limpeza mecânica e retocagem com água bidestilada.
Parafina	Limpeza mecânica, com o uso de esculpadores e bisturis. E o uso de n-Hexano para eliminar as manchas.
Fuligem	Limpeza mecânica com aplicação de compressas umedecidas com solução diluída de peróxido de hidrogênio PA.
Galerias de térmitas	Limpeza mecânica, com o uso de escovas, esculpadores e bisturis. E nas zonas sem pinturas, aplicação de compressas amoniacais e retocagem com água bidestilada.
Ninhos de vespas	Limpeza mecânica com o uso de escovas, esculpadores e bisturis. Nas mais resistentes foram aplicadas compressas umedecidas com solução TTA e retocagem com água bidestilada.
Pichações gravadas	Mascaramento dos sulcos.

Intervenção de Conservação

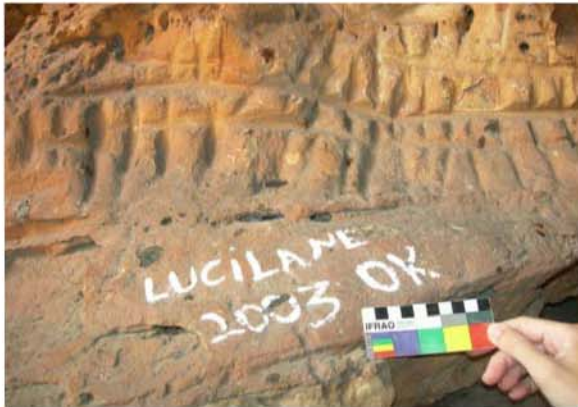
As intervenções realizadas no sítio Pedra do Castelo apresentaram resultados bastante satisfatórios, como a evidenciação de pinturas antes não perceptíveis. Pode-se dizer que o monumento foi reabilitado para receber visitas públicas. Contudo, faz-se necessário observar o avanço dos agentes de degradação e realizar pequenas intervenções para amenizar os efeitos negativos que possam ocasionar. Observou-se também que os sedimentos apresentam teores de fósforo inorgânico crescentes com a profundidade, confirmando uma possível contribuição de atividade humana pré-histórica (Moraes, 2004; Lage, 2007). Foram também verificadas algumas correlações entre pH, profundidade de coleta e acidez potencial em diferentes amostras (PCQAC1-

1, PCQAC1-2 e PCQAC2-3), ou seja, o aumento de profundidade dessas amostras implicou na diminuição do pH e aumento da acidez potencial e vice-versa. Em EDS e DRX, as amostras analisadas indicaram basicamente a presença de quartzo. A análise elementar comprovou que o teor de carbono da amostra PCF1 é proveniente do carvão, revelando maiores concentrações nessa amostra.

Antes



Depois



Antes



Depois



Antes



Depois



Antes



Depois



CONSIDERAÇÕES FINAIS

Concluídos os trabalhos de conservação, é imprescindível o monitoramento de um sítio, a fim de que os problemas não retornem ou, se tal acontecer, sejam solucionados imediatamente. Um contínuo processo de limpeza acabará por danificar as pinturas, assim como o excesso na remoção de substâncias de pichações. Qualquer procedimento deverá prever a possibilidade de uma reversibilidade, ou uma continuidade mais segura, no futuro.

Portanto, para manutenção das condições da Pedra do Castelo deverá haver:

- *Remoção periódica da vegetação que possa ameaçar a integridade do sítio com incêndios (capina)*
- *Transferência das abelhas*
- *Controle de visitantes, a fim de impedir: o pisoteio de gravuras e a subida e deposição de poeira sobre as paredes com pintura; o deslocamento do suporte rochoso; a utilização de nichos para colocação de Figuras e acendimento de velas no interior do sítio, próximo às paredes e nos nichos.*
- *Treinamento de guias para acompanhar os visitantes.*
- *Formação de uma equipe local de auxiliares em conservação, para manutenção do sítio.*
- *Implantação de estrutura de proteção na plataforma rochosa com gravuras e no entorno da sondagem 3, no primeiro Salão da Entrada.*
- *Sinalização externa e interna.*

- *Definição e preparação de um local externo para acendimento de velas e deposição segura dos ex-votos.*
- *Construção de um templo ecumênico na área já degradada pela retirada de sedimento, quando da construção da ponte. Essa edificação deverá ter uma altura compatível com a visualização da Pedra do Castelo.*

Os trabalhos de conservação e estruturação do sítio Pedra do Castelo, ora propostos, que objetivam a implantação de um turismo bem orientado e auto-sustentável no local, não são suficientes para garantir tal ação. É necessária a realização de atividades de educação patrimonial direcionadas aos habitantes locais e aos visitantes, esclarecendo a história e importância do Parque.

Devem também ser estabelecidas regras bem claras normatizando o uso do local, como número máximo de visitantes por guia de turismo, definição de locais proibidos à visitação, placas de sinalização indicando as pinturas, gravuras, áreas de enterramentos históricos e locais destinados à deposição de ex-votos, e ao acendimento de velas.

Sobre os autores dos grafismos, Nimuendajú (1974) informa que os habitantes da região centro-sul do Piauí entre os séculos XVII e XVIII eram os *Jaicó*, Baptista (1994) denomina de Tremembé aos residentes próximo à Ibiapaba, enquanto outros autores se referem aos nativos da área usando o termo genérico “Tapuia” (NUNES, 1974; POMPEU SOBRINHO, 1939).

Nos tempos atuais, pesquisadores da história da região mencionam os *Tarairiu* ou *Tocariju* como os habitantes da vertente ocidental da Ibiapaba (Pereira, 1989), com base em relatos do século XVII (IC, 1967).

Sob o aspecto arqueológico, um estudo mais aprofundado dos autores dos grafismos da região está sendo realizado por Magalhães (2009). Do ponto de vista do conhecimento atual, as populações pré-históricas da região de Castelo poderiam estar relacionadas à Tradição Agreste (Martin, 2008). As representações gráficas da Pedra do Castelo podem ser observadas em dezenas de sítios da região, levantados em projeto de cadastramento (NAP, 1986 a 2003).

Maria Conceição Soares Meneses Lage

Departamento de Ciências Naturais e Arqueologia, UFPI

Jacionira Coelho Silva

Núcleo de Antropologia Pré-Histórica, UFPI

Sônia Maria Campelo Magalhães

Departamento de Ciências Sociais, UFPI

Luís Carlos Duarte Cavalcante

Departamento de Ciências Naturais e Arqueologia, UFPI

Lívia Martins

Lorena Ferraro

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- BASTOS, C., A.. 1994 *Dicionário Histórico e Geográfico do Estado do Piauí*. Teresina: Fundação Cultural Monsenhor Chaves: PMT
- BAPTISTA João Gabriel. 1994 *Etnohistória indígena piauiense*. Teresina: EDUFPI - APL
- DUARTE, L. C.; JUCHEM, P. L.; PULZ, G. M.; BRUM, T. M. M.; CHODUR, N.; LICCARDO, A; FISCHER, A. C; ACAUAN, R. B. 2003 *Aplicação de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e sistema de energia dispersiva (EDS) no estudo de gemas: exemplos brasileiros*. Pesquisas em Geociências, P. Alegre, v. 30, n. 2, p. 3-15
- LAGE, M. C. S. M. 1990. *Estude Archéométric de l'art rupestre du Sud-est du Piauí: Brésil*, 407p. Tese Doutorado em Arqueologia-Université de Paris I-Panthéon Sorbonne-Paris
- _____. 1999 "Dating of the Prehistoric Paintings of the Archaeological Área of the Serra da Capivara National Park". In: Matthias Strecker and Paul Bahn (eds). *Dating and the earliest known Rock Art*. Oxford: Oxbow Books, p. 49-52
- _____. 2007 A conservação de sítios de arte rupestre. In: *Revista do Patrimônio Histórico e Artístico Nacional*, n. 33: Patrimônio Arqueológico: o desafio da preservação. Brasília: IPHAN
- _____. 2007 SILVA, Jacionira Coêlho; MAGALHÃES, Sônia Maria C; LAGE, Ana Luisa M.; CAVALCANTE, Luís Carlos D. *Levantamento arqueológico na área da Barragem de Castelo do Piauí*. Comunicação. (Digital). I Cong. Intern. da SAB, XIV Cong. da SAB, III Encontro do IPHAN e Arqueólogos. Florianópolis: UFSC
- MAGALHÃES, Sônia Maria C. 2009. *Registros Rupestres. Uma linguagem do passado*. XXV Simpósio Nacional de História, - ANPUH. Fortaleza (CE): UFC
- MALISKA, A. M. *Microscopia eletrônica de varredura*. Florianópolis, s.d. Disponível em http://www.materiais.ufsc.br/lcm/web-MEV/MEV_index.htm. Acessado em 13/08/2007
- MARTIN, G. 2008 *Pré-história do Nordeste do Brasil*. 5ª ed. Recife:UFPE
- MENDHAM, J.; DENNEY, R.C.; BARNES, J. D.; THOMAS, M. 2002. *Vogel: análise química quantitativa*. 6ª ed. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos
- MENESES LAGE, A. L.; FELICE, G. D.; SILVA, J. C.; CAVALCANTE, L. C. D. 2007. *Turismo arqueológico em Castelo do Piauí: uma alternativa econômica*. (Digital). I Cong. Intern. da SAB, XIV Congr. da SAB, III Encontro do IPHAN e Arqueólogos. Florianópolis: UFSC
- MORAES, B. C. 2004. Utilização da química como indicador de ocupação humana pré-histórica no PARNA Serra da Capivara. Dissertação (Mestrado em química analítica), Universidade Federal do Piauí, Teresina
- NAP-UFPI. 1986 a 2003. *Levantamento e Cadastramento de Sítios Arqueológicos do Estado do Piauí: Etapas de 1 a 9*. Teresina: NAP/UFPI-IPHAN

- NIMUENDAJÚ UNKEL, Curt. 1987. *Mapa etno-histórico de Curt Nimuendajú*. Rio de Janeiro: IBGE, MinC/ Pró-Memória
- NUNES, Odilon. 1974. *Pesquisas para a história do Piauí*. Vol 1. Rio de Janeiro: Artenova.
- _____. 1972 *Os primeiros currais*. Teresina: Comepi
- PEREIRA, J. M. B. 1989. *Apontamentos históricos da Piracuruca*. Teresina: COMEPI.
- POMPEU SOBRINHO, Thomaz. 1939. "Tapuias do Nordeste". *Rev. do Instituto do Ceará*. Fortaleza: IC, tomo 53: 221-235
- IC: Instituto do Ceará. 1967 *Três documentos do Ceará Colonial*. Fortaleza: IC
- SANTOS, Livia Martins e LAGE, Maria Conceição S. Meneses 2007 Relatório de Projeto de Iniciação Científica, UFPI
- SILVA, R. M. C. 2002 *Utilização da técnica de fluorescência de raios X com microsonda (μ -XRF) aplicada a amostras de interesse arqueológico*. Tese (Doutorado em Ciências) - Centro de Energia Nuclear na Agricultura. Piracicaba (SP): Universidade de São Paulo
- SKOOG, D.A.; WEST, D.M.; HOLLER, F.J.; CROUCH, S. 2006 *Fundamentos de Química Analítica*. 8ª ed. Rio de Janeiro: Editora Thomson
- VOGEL, A. 1988 *Química analítica qualitativa*. São Paulo: Mestre Jou
- W. & HAMSI JUNIOR, G. P. 2003. *Bacias sedimentares Brasileiras. Origem, evolução e classificação*. Phoenix, ano 5, n° 49, jan (Fundação Paleontológica Phoenix)