

RESEARCH ADVANCE

**ESPÉCIES FERRUGINOSAS EM PIGMENTOS MINERAIS
DO SÍTIO ARQUEOLÓGICO PEDRA DO ATLAS**

*Ferruginous Species in Mineral Pigments from
the Pedra do Atlas Archaeological Site*

Luis Carlos Duarte Cavalcante, Victor Hugo Gomes Tostes

Laboratório de Arqueometria e Arte Rupestre (LabAAR), Universidade Federal do Piauí (UFPI), Teresina, Brasil
(cavalcanteufpi@gmail.com)



Figura 1. Vista parcial das pinturas rupestres do sítio arqueológico Pedra do Atlas (L. C. D. Cavalcante, agosto de 2017).

RESUMO. O sítio arqueológico Pedra do Atlas constitui-se de um abrigo sob-rocha arenítica, localizado na área rural do município de Piripiri, Piauí, Brasil, decorado com 423 pinturas rupestres, além de algumas gravuras rupestres. Recentemente, fragmentos cerâmicos, pigmentos minerais e alguns líticos foram encontrados na superfície do solo abrigado.

Recibido: 6-11-2017. Aceptado: 12-11-2017. Publicado: 20-11-2017.

Edited & Published by Pascual Izquierdo-Egea. English proofreading by Rachel Egan.
Arqueol. Iberoam. Open Access Journal. License CC BY 3.0 ES. <http://purl.org/aia/367>.

Amostras dos pigmentos minerais avermelhados foram analisadas por fluorescência de raios X por dispersão de energia (EDXRF), espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e espectroscopia Mössbauer do ^{57}Fe , visando determinar a composição química elementar e identificar as espécies ferruginosas desses materiais pictóricos. O teor de ferro nos ocre, como determinado por EDXRF, expresso como Fe_2O_3 , é ~56 a ~60 massa%. Dos espectros Mössbauer, a hematita ($\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$) foi inequivocamente identificada como o óxido de ferro responsável pela cor vermelha dos ocre. Dupletos de Fe^{3+} , atribuíveis a espécies superparamagnéticas, provavelmente incluindo hematita ou goethita de partículas muito pequenas, ou a ferro paramagnético na estrutura cristalina de aluminossilicatos, também foram encontrados.

PALAVRAS-CHAVE: ocre, óxido de ferro, espectroscopia Mössbauer, FTIR, EDXRF, arqueometria.

ABSTRACT. *The Pedra do Atlas archaeological site is a sandstone shelter, located in the rural area of the municipality of Piripiri, Piauí, Brazil, decorated with 423 rupestrian paintings, as well as some engravings. Recently, ceramic fragments, mineral pigments and some lithic artifacts were found on the surface of the sheltered soil. Samples of the reddish mineral pigments were analyzed by energy dispersive X-ray fluorescence (EDXRF), Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR) and ^{57}Fe Mössbauer spectroscopy, aiming to determine the elemental chemical composition and to identify the ferruginous species of these pictorial materials. The iron contents for the ochres, as determined by EDXRF, expressed as Fe_2O_3 , is ~56 to ~60 mass%. From the Mössbauer spectra, the hematite ($\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$) was unequivocally identified as the iron oxide responsible for the red color of the ochres. Fe^{3+} doublets, which are assignable to superparamagnetic species, more likely including hematite or goethite of very small particles, or the paramagnetic iron in the crystalline structure of aluminosilicates, were also found.*

KEYWORDS: Ochre, Iron oxide, Mössbauer spectroscopy, FTIR, EDXRF, Archaeometry.

INTRODUÇÃO

A área rural do município de Piripiri, norte do Piauí, no nordeste brasileiro, tem um considerável acervo arqueológico, essencialmente de abrigos sob-rocha ou blocos areníticos com inscrições rupestres pré-históricas. Desse acervo, destaca-se, aqui, o sítio arqueológico Pedra do Atlas, também conhecido como Pedra dos Bruxos, situado no povoado Buriti dos Cavalos, um abrigo sob-rocha arenítica da Formação Cabeças, cujas paredes, saliências e reentrâncias rochosas encontram-se decoradas com 423 pinturas rupestres de diversas cores (Fig. 1), além de algumas, poucas, gravuras (Cavalcante e Rodrigues 2009). O bloco rochoso em que o abrigo foi esculpido por erosão diferencial é circundado por uma densa vegetação típica de cerrado, e em suas proximidades o riacho Corrente serpenteia pelo vale verdejante, no qual o sítio Pedra do Atlas está inserido. Mais recentemente, vestígios cerâmicos, ocre avermelhados e amarelados e alguns líticos foram encontrados no solo da área abrigada desse sítio arqueológico.

Supõe-se que os pigmentos minerais usados nas tintas das pinturas rupestres desse abrigo rupestre foram obtidos a partir de jazidas desses materiais, virtualmen-

te existentes em suas proximidades, os quais, depois de coletados, devem ter sido concentrados em um mineral específico para obter a cor de interesse.

O pigmento antigo mais encontrado na arqueologia é o ocre, termo que comumente se refere a pigmentos minerais que variam da cor amarela até a púrpura, a depender do óxido/oxidróxido de ferro dominante em sua composição, como a hematita, $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$, para a cor vermelha, ou a goethita, αFeOOH , para a amarela, por exemplo (Mortimore *et al.* 2004). Outras cores de tintas de pinturas rupestres pré-históricas também eram obtidas da natureza, como a preta, a partir de carvão vegetal e de ossos queimados ou de óxido de manganês (Lage 1996).

Uma ousada estratégia investigativa (Cavalcante 2015, 2016) tem sido empreendida nos sítios arqueológicos da área rural do município de Piripiri, abordando diversos aspectos como: i) levantamento e análise das inscrições rupestres pré-históricas e dos principais problemas de conservação envolvidos; ii) exames físicos e caracterizações química, mineralógica, hiperfina e magnética de tintas de pinturas rupestres, de pigmentos minerais, de materiais cerâmicos e de paleossedimentos; e iii) aferições das condições ambientais como temperatura dos substratos rochosos em áreas com ins-

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

| | Teor de óxidos/massa% | |
|--------------------------------|-----------------------|------------|
| | PA.2013.15 | PA.2013.18 |
| Fe ₂ O ₃ | 56,35(4) | 59,89(4) |
| SiO ₂ | 39,76(9) | 39,52(9) |
| SO ₃ | 2,00(5) | 0,40(3) |
| TiO ₂ | 0,82(1) | |
| MnO | 0,046(4) | |
| V ₂ O ₅ | 0,021(4) | 0,133(4) |
| Cr ₂ O ₃ | 0,398(4) | |
| ZrO ₂ | 0,019(1) | 0,060(1) |
| CuO | 0,019(2) | |
| As ₂ O ₃ | 0,549(8) | |
| MoO ₃ | 0,019(1) | |

Os números entre parênteses são incertezas sobre o último dígito significativo, como fornecido pelo espectrômetro.

crições rupestres e imediatamente adjacentes mas sem motivos gráficos, temperatura e umidade relativa do ar ambiente e monitoramento das correntes de ar que atingem diretamente os sítios arqueológicos.

Neste trabalho, o objetivo principal é identificar as espécies ferruginosas constituintes dos pigmentos minerais coletados dos sedimentos superficiais do sítio arqueológico Pedra do Atlas, situado no povoado Buriti dos Cavalos, área rural do município de Piripiri, Piauí, no Nordeste do Brasil. Busca-se, mais especificamente: i) determinar a composição química elementar desses materiais pictóricos, ii) realizar a especiação química do ferro e iii) determinar as fases minerais correspondentes.

METODOLOGIA

As amostras de pigmentos minerais foram coletadas *in situ*, diretamente do solo superficial abrigado do sítio Pedra do Atlas, acondicionadas em sacos plásticos limpos e secos, etiquetadas e armazenadas no Laboratório de Arqueometria e Arte Rupestre, na Universidade Federal do Piauí. No laboratório, porções das amostras foram pulverizadas em um almofariz e pistilo de ágata. Os pós assim obtidos foram analisados por i) fluo-

rescência de raios X por dispersão de energia (EDXRF), ii) espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier e iii) espectroscopia Mössbauer do ⁵⁷Fe.

A determinação da composição química elementar das amostras foi realizada por fluorescência de raios X por dispersão de energia (EDXRF) usando um espectrômetro *Shimadzu EDX-720*, sob vácuo de 40 Pa e um colimador de 10 mm. Os espectros na região do infravermelho foram obtidos em um espectrômetro *FTIR Perkin Elmer Spectrum BX* no modo de transmissão. As amostras foram dispersas em KBr e prensadas na forma de pastilhas. As medidas foram realizadas na faixa de 4500 a 370 cm⁻¹, com 64 varreduras.

Os espectros Mössbauer do ⁵⁷Fe foram obtidos com as amostras na temperatura ambiente, ~298 K, em um espectrômetro miniaturizado *MIMOS II* em geometria de retroespalhamento de raios gama de 14,4 keV (Klingelhöfer *et al.* 2002; Lage *et al.* 2016), com aceleração constante de uma fonte de ⁵⁷Co em matriz de Rh e ~5 mCi de atividade. Os deslocamentos isoméricos são expressos em relação ao αFe em temperatura ambiente, padrão também usado para a calibração da escala de velocidade Doppler. O ajuste numérico dos dados experimentais obtidos foi feito com funções Lorentzianas pelo método dos mínimos quadrados, usando o *software WinNormos™ Igor Pro versão 6.1*.

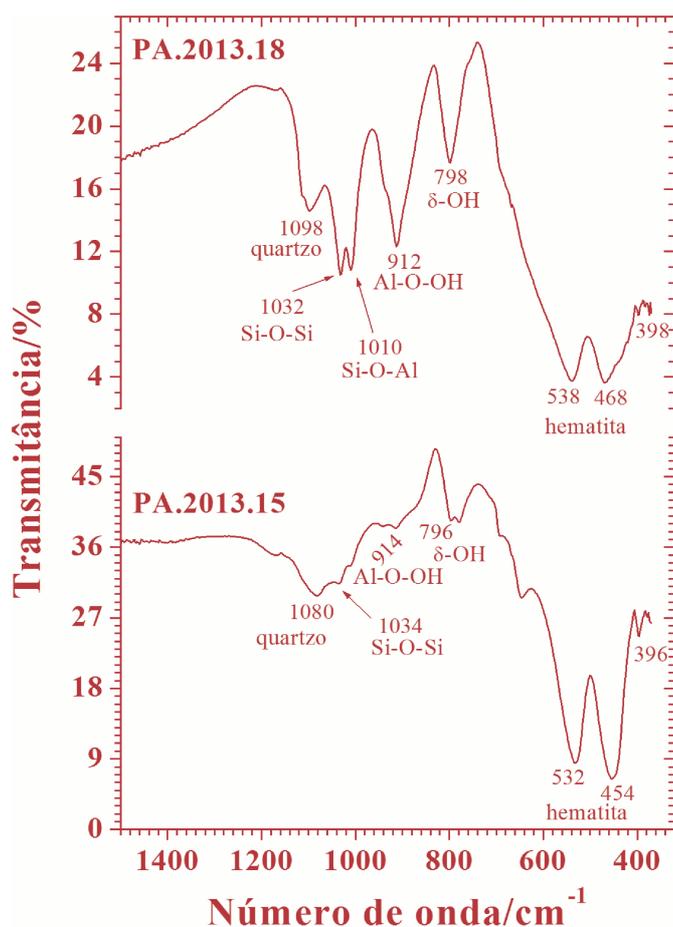


Figura 2. Espectros FTIR obtidos para as amostras de ocre avermelhados.

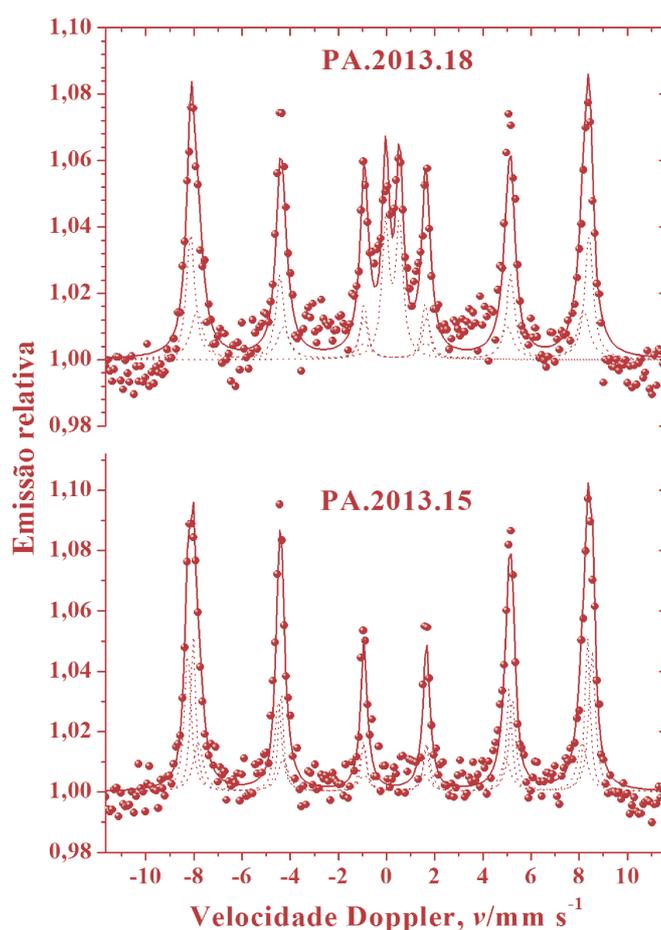


Figura 3. Espectros Mössbauer do ^{57}Fe obtidos para as amostras em temperatura ambiente, $\sim 298\text{ K}$.

RESULTADOS

São apresentados aqui os dados obtidos para duas amostras representativas dos ocre avermelhados coletados do solo superficial do sítio Pedra do Atlas.

Os dados de composição química elementar dos ocre avermelhados, conforme determinada por EDXRF, expressa em proporção em massa na forma do óxido mais comum do elemento correspondente, encontram-se sumarizados na Tabela 1. Os espectros obtidos na região do infravermelho para as amostras investigadas encontram-se na Figura 2. Os espectros Mössbauer do ^{57}Fe obtidos para as amostras PA.2013.15 e PA.2013.18 na temperatura do ambiente, $\sim 298\text{ K}$, estão representados na Figura 3 e os parâmetros hiperfinos correspondentes estão listados na Tabela 2.

DISCUSSÃO

A composição química elementar (Tabela 1) das amostras, conforme determinada por EDXRF, sugere

uma constituição predominante por minerais ferruginosos e silicatados. O teor de ferro nesses ocre, aqui expresso como Fe_2O_3 , varia de 56,35(4) massa% na PA.2013.15 a 59,89(4) massa% na PA.2013.18. Esses dados são compatíveis com as proporções de ferro, expressas como Fe_2O_3 , encontradas em ocre avermelhados dos sítios arqueológicos Toca do Boqueirão do Sítio da Pedra Furada (situada no Parque Nacional Serra da Capivara; Lage *et al.* 2016), Toca do Alto da Serra do Capim (situada no Parque Nacional Serra das Confusões; Cavalcante 2012) e Pedra do Cantagalo I (da região arqueológica de Piri-piri, no norte do Piauí; Cavalcante *et al.* 2017a).

Os espectros no infravermelho para as amostras de ocre avermelhados mostram bandas intensas de absorção em ~ 470 e $\sim 540\text{ cm}^{-1}$, atribuíveis às vibrações transversais Fe–O da hematita, além de um sinal relativamente mais fraco em $\sim 398\text{ cm}^{-1}$, também devido a vibrações da hematita (Fig. 2). A banda alargada em $\sim 1080\text{ cm}^{-1}$ é decorrente de vibrações do quartzo e os demais sinais de absorção identificados são atribuíveis a vibrações de minerais silicatados.

Tabela 2. Parâmetros hiperfinos do ajuste numérico dos espectros Mössbauer do ^{57}Fe obtidos com as amostras na temperatura do ambiente, $\sim 298\text{ K}$.

| Amostra | Sítio do Fe | $\delta/\text{mm s}^{-1}$ | $2\varepsilon, \Delta/\text{mm s}^{-1}$ | $\Gamma/\text{mm s}^{-1}$ | B_{hf}/T | $AR/\%$ |
|------------|-------------------------------|---------------------------|---|---------------------------|-------------------|---------|
| PA.2013.15 | $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ | 0,378(6) | -0,22(1) | 0,32(3) | 52,1(1) | 40(2) |
| | $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ | 0,380(6) | -0,19(2) | 0,25(5) | 50,8(1) | 26(3) |
| | $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ | 0,37(1) | -0,17(2) | 0,50(7) | 49,5(3) | 34(3) |
| PA.2013.18 | $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ | 0,37(1) | -0,23(2) | 0,40(6) | 51,3(2) | 41,3(9) |
| | $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ | 0,38(1) | -0,21(2) | 0,60(6) | 49,8(4) | 34,5(9) |
| | Fe^{3+} | 0,375(8) | 0,58(1) | 0,36* | | 17,1(2) |
| | Fe^{3+} | 0,46(2) | 2,54(5) | 0,36* | | 7,1(2) |

δ = deslocamento isomérico relativo ao αFe ; 2ε = deslocamento quadrupolar; Δ = desdobramento quadrupolar; Γ = largura de linha à meia altura; B_{hf} = campo magnético hiperfino; AR = área subspectral relativa.

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.

* parâmetro restringido durante o ajuste não-linear pelo método dos mínimos quadrados.

Comparativamente, os dados de vibrações de absorção no infravermelho aqui encontrados para a hematita são totalmente concordantes com os valores reportados na literatura para esse óxido de ferro (Cornell e Schwertmann 2003; Mortimore *et al.* 2004; Marshall *et al.* 2005; Cavalcante *et al.* 2011; Salama *et al.* 2015; Cavalcante *et al.* 2017b).

O espectro Mössbauer da amostra PA.2013.15 (Fig. 3; parâmetros hiperfinos correspondentes na Tabela 2), coletado a 298 K, exibiu três sextetos atribuíveis à hematita (fórmula ideal $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$), com campos magnéticos hiperfinos, B_{hf} , de 52,1(1), 50,8(1) e 49,5(3) tesla e deslocamentos quadrupolares, ε , correspondentes de $-0,22(1)$, $-0,19(2)$ e $-0,17(2)$ mm s^{-1} . Comparativamente, a hematita com $B_{hf} = 52,1(1)$ tesla e área subspectral relativa, AR , de 40(2)% deve ter partículas maiores e melhor cristalinidade do que as outras frações com B_{hf} menor (Cornell e Schwertmann 2003).

O espectro Mössbauer obtido para a PA.2013.18 apresentou dois sextetos devidos a hematita, com campos magnéticos hiperfinos de 51,3(2) e 49,8(4) tesla, respectivamente, e deslocamentos quadrupolares correspondentes de $-0,23(2)$ e $-0,21(2)$ mm s^{-1} . A hematita com $B_{hf} = 51,3(2)$ tesla e $AR = 41,3(9)\%$ também apresenta, comparativamente, maior tamanho de partícula e melhor cristalinidade do que a fração com $B_{hf} = 49,8(4)$ tesla. Dois dupletos centrais devidos a Fe^{3+} também foram identificados, com $\delta_{(\alpha\text{Fe})} = 0,375(8)$ e 0,46(2) mm s^{-1} , atribuíveis a espécies superparamagnéticas,

provavelmente incluindo hematita ou goethita (fórmula ideal αFeOOH), de pequeno tamanho de partículas, ou a ferro paramagnético na estrutura cristalina de aluminossilicatos.

CONCLUSÃO

Realizou-se a análise arqueométrica de pigmentos minerais avermelhados encontrados no sítio arqueológico Pedra do Atlas, situado no município de Piripiri. A hematita foi inequivocamente identificada como o óxido de ferro responsável pela cor vermelha desses ocres. Campos magnéticos hiperfinos relativamente baixos sugerem que algumas frações de hematita têm pequeno tamanho de partícula, provavelmente causado por substituição isomórfica do ferro por outros cátions na estrutura cristalina.

A espectroscopia Mössbauer do ^{57}Fe foi utilizada como uma técnica analítica central neste trabalho, mostrando-se uma poderosa ferramenta para a identificação detalhada de espécies ferruginosas em materiais do patrimônio cultural brasileiro.

A investigação de materiais arqueológicos revela múltiplos desafios experimentais, em especial pela sua reconhecida complexidade, além das restrições como da convencional quantidade crítica de amostras disponíveis para análise, exigindo preferencialmente o uso de técnicas analíticas não-destrutivas. Ainda assim, as

informações obtidas das medidas experimentais são animadoras, com alguns dados ineditamente detalhados e de grande importância para a arqueologia.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pela concessão da bolsa de IC a VHGT (processo 142658/2017-0); à Financiadora de Estudos e Projetos (FINEP), Universidade Federal do Piauí (UFPI) e Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG) pelo apoio financeiro; e em especial a Luiz Carlos da Silva, do Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear (CDTN) pelas medidas de EDXRF.

REFERÊNCIAS

- CAVALCANTE, L. C. D.
— 2015. Arqueometria em sítios de arte rupestre da região arqueológica de Piripiri, Piauí, Brasil. *Cadernos do CEOM* 28/43: 7-19.¹
— 2012. *Caracterização arqueométrica de pinturas rupestres pré-históricas, pigmentos minerais naturais e eflorescências salinas de sítios arqueológicos*. Tese de Doutorado, Ciências (Química). Belo Horizonte: Universidade Federal de Minas Gerais.²
— 2016. Sítios arqueológicos do vale do Buriti dos Cavalos: uma breve revisão. *Arqueologia Iberoamericana* 30: 16-22.³
- CAVALCANTE, L. C. D., J. D. FABRIS, M. C. S. M. LAGE.
2017b. Archaeometric analysis of prehistoric rupestrian paintings from the Toca do Estevo III site, Piauí, Brazil. *Journal of Archaeological Science: Reports*.⁴ [In press.]
- CAVALCANTE, L. C. D., M. F. LUZ, N. GUIDON, J. D. FABRIS, J. D. ARDISSON. 2011. Ochres from rituals of prehistoric human funerals at the Toca do Enoque site, Piauí, Brazil. *Hyperfine Interactions* 203/1-3: 39-45.⁵
- CAVALCANTE, L. C. D., P. R. A. RODRIGUES. 2009. Análise dos registros rupestres e levantamento dos problemas de conservação do sítio Pedra do Atlas, Piripiri, Piauí. *Clio Arqueológica* 24/2: 154-173.
- CAVALCANTE, L. C. D., H. K. S. B. SILVA, J. D. FABRIS, J. D. ARDISSON. 2017a. Red and yellow ochres from the archaeological site Pedra do Cantagalo I, in Piripiri, Piauí, Brazil. *Hyperfine Interactions* 238/1: 22.⁶
- CORNELL, R. M., U. SCHWERTMANN. 2003. *The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses*. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.
- KLINGELHÖFER, G., G. M. COSTA, A. PROUS, B. BERNHARDT. 2002. Rock paintings from Minas Gerais, Brasil, investigated by in-situ Mössbauer spectroscopy. In *Hyperfine Interactions (C)*, edited by M. F. Thomas, J. M. Williams & T. C. Gibb, pp. 423-426.⁷
- 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., L. C. D. CAVALCANTE, G. KLINGELHÖFER, J. D. FABRIS. 2016. *In-situ* ⁵⁷Fe Mössbauer characterization of iron oxides in pigments of a rupestrian painting from the Serra da Capivara National Park, in Brazil, with the backscattering Mössbauer spectrometer MIMOS II. *Hyperfine Interactions* 237/1: 49.⁸
- MARSHALL, L. J. R., J. R. WILLIAMS, M. J. ALMOND, S. D. ATKINSON, S. R. COOK, W. MATTHEWS, J. L. MORTIMORE. 2005. Analysis of ochres from Clearwell Caves: the role of particle size in determining colour. *Spectrochimica Acta A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 61/1-2: 233-241.⁹
- MORTIMORE, J. L., L. J. R. MARSHALL, M. J. ALMOND, P. HOLLINS, W. MATTHEWS. 2004. Analysis of red and yellow ochre samples from Clearwell Caves and Çatalhöyük by vibrational spectroscopy and other techniques. *Spectrochimica Acta A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 60/5: 1179-1188.¹⁰
- SALAMA, W., M. EL AREF, R. GAUPP. 2015. Spectroscopic characterization of iron ores formed in different geological environments using FTIR, XPS, Mössbauer spectroscopy and thermoanalyses. *Spectrochimica Acta A* 136: 1816-1826.¹¹

¹ <https://bell.unochapeco.edu.br/revistas/index.php/rcc/article/view/2651/1697>.

² <http://www.bibliotecadigital.ufmg.br/dspace/handle/1843/SFSA-8U6R88>.

³ <http://www.laiesken.net/arqueologia/archivo/2016/30/3>.

⁴ <https://doi.org/10.1016/j.jasrep.2017.01.018>.

⁵ <https://doi.org/10.1007/s10751-011-0346-0>.

⁶ <http://doi.org/10.1007/s10751-017-1402-1>.

⁷ https://doi.org/10.1007/978-94-010-0281-3_104.

⁸ <https://doi.org/10.1007/s10751-016-1298-1>.

⁹ <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1386142504001994>.

¹⁰ <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1386142503003767>.

¹¹ <https://doi.org/10.1016/j.saa.2014.10.090>.