

RESEARCH ADVANCE

**CARACTERIZAÇÃO QUÍMICO-MINERALÓGICA
DE EFLORESCÊNCIAS SALINAS DO SÍTIO
ARQUEOLÓGICO PEDRA DO ATLAS**

*Chemical-Mineralogical Characterization of Saline
Efflorescences from the Pedra do Atlas Archaeological Site*

Luis Carlos Duarte Cavalcante

Universidade Federal do Piauí (UFPI), Teresina, Brasil
(cavalcanteufpi@gmail.com)

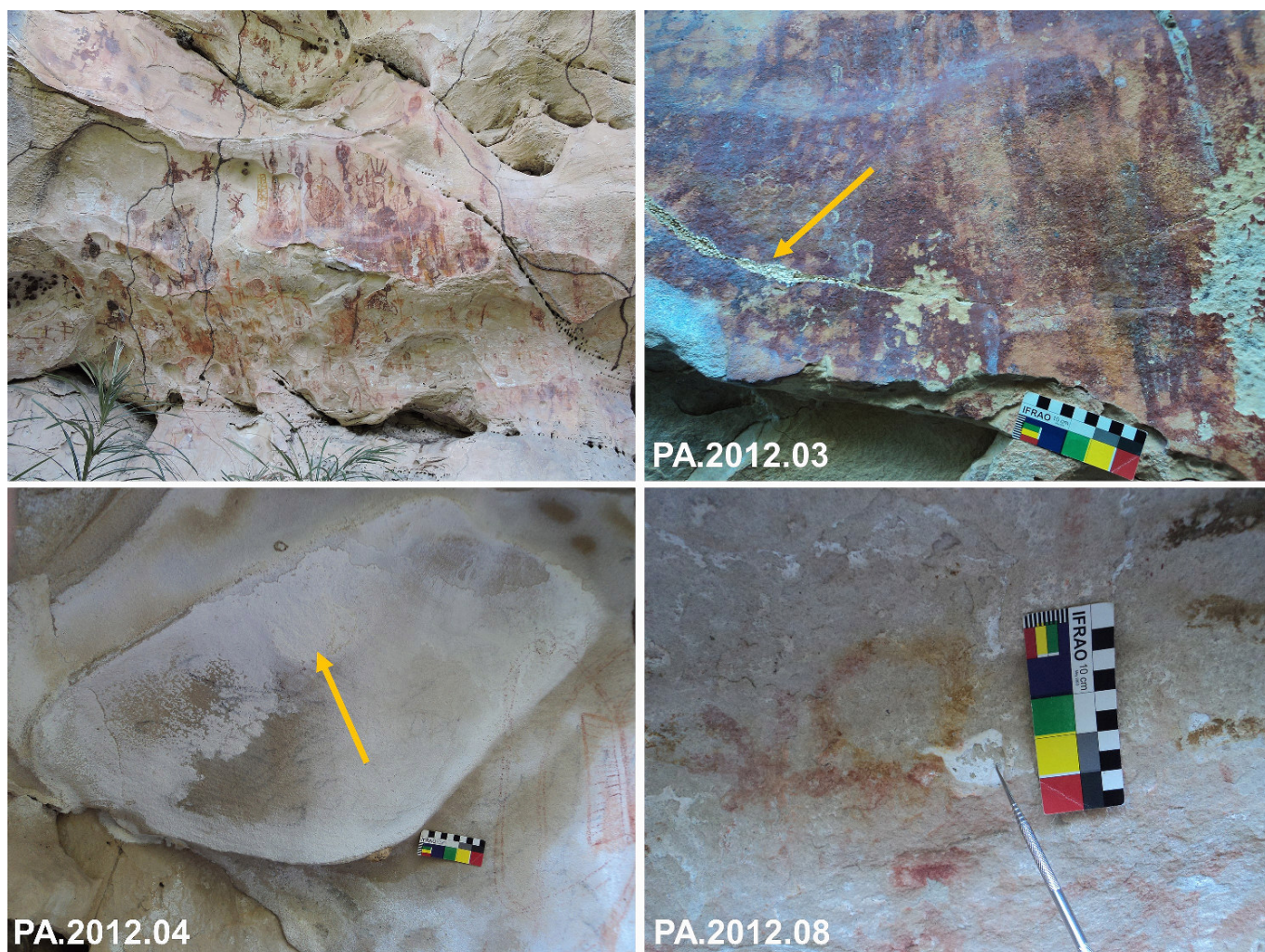


Figura 1. Vista parcial do sítio Pedra do Atlas e detalhes dos pontos de coleta das amostras de eflorescências salinas.

RESUMO. O sítio arqueológico Pedra do Atlas é 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,

Recibido: 7-5-2018. Aceptado: 11-5-2018. Publicado: 19-5-2018.

Edited & Published by Pascual Izquierdo-Egea. English proofreading by Emily Lena Jones.
Arqueol. Iberoam. Open Access Journal. License CC BY 3.0 ES. <http://purl.org/aia/3807>.

fragmentos cerâmicos, ocre vermelhos e amarelos e alguns líticos foram encontrados na superfície do solo abrigado. Amostras de eflorescências salinas foram analisadas por fluorescência de raios X por dispersão de energia (EDXRF) e difratometria de raios X (DRX) do pó. Dos padrões de DRX para as amostras de eflorescências salinas, foram identificados sveita, $\text{KAl}_7(\text{NO}_3)_4\text{Cl}_2(\text{OH})_{16}\cdot 8\text{H}_2\text{O}$, quartzo, SiO_2 , alunite, $\text{KAl}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$, gipsita, $\text{CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, e calcita, CaCO_3 . A análise das eflorescências salinas é muito importante, não apenas de um ponto de vista químico-mineralógico, mas também da arte rupestre e das paredes de arenito que estão em processo acelerado de degradação. Os depósitos salinos estão causando a destruição das pinturas rupestres.

PALAVRAS-CHAVE. *Conservação de arte rupestre; eflorescências salinas; arqueometria; Pedra do Atlas.*

ABSTRACT. *The Pedra do Atlas archaeological site, a sandstone shelter located in the rural area of the municipality of Piripiri, Piauí, Brazil, is decorated with 423 rupestrian paintings as well as some engravings. Recently, ceramic fragments, red and yellow ochres, and some lithics were found on the shelter's surface. Samples of saline efflorescence were analyzed by energy dispersive X-ray fluorescence (EDXRF) and powder X-ray diffractometry (XRD). From these analyses, sveite, $\text{KAl}_7(\text{NO}_3)_4\text{Cl}_2(\text{OH})_{16}\cdot 8\text{H}_2\text{O}$, quartz, SiO_2 , alunite, $\text{KAl}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$, gypsum, $\text{CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, and calcite, CaCO_3 , were identified. The analysis of saline efflorescences is very important, not only from a chemical-mineralogical point of view, but for conservation of the sandstone walls and the rock art. The saline deposits are causing the destruction of the rupestrian paintings.*

KEYWORDS. *Rock art conservation; saline efflorescences; Archaeometry; Pedra do Atlas.*

INTRODUÇÃO

A área rural do município de Piripiri, no norte do Piauí, Brasil, tem um rico acervo de sítios arqueológicos (NAP-UFPI/IPHAN 1986-2006; Cavalcante 2015) notadamente encontrados ao longo do vale verdejante do riacho Corrente, nos povoados Buriti dos Cavalos (Cavalcante 2016), Cadoz Velho (Cavalcante & Rodrigues 2016a), Jardim (Cavalcante *et al.* 2014) e em suas proximidades (Cavalcante & Rodrigues 2016b). Esses sítios pré-históricos são predominantemente abrigos rochosos esculpidos por erosão diferencial em arenitos da Formação Cabeças, cujas paredes, saliências e reentrâncias encontram-se decoradas com inscrições rupestres, muitas vezes compondo painéis policromáticos. Infelizmente, diversos problemas de conservação agredem diretamente esse patrimônio brasileiro e comprometem a sua integridade.

Neste trabalho, o objetivo primordial é divulgar os dados da caracterização químico-mineralógica das eflorescências salinas que estão destruindo as pinturas rupestres do abrigo Pedra do Atlas, localizado no povoado Buriti dos Cavalos, no alto vale do riacho Corrente, em Piripiri.

O sítio arqueológico Pedra do Atlas (Fig. 1) constitui-se de um abrigo sob-rocha em acelerado processo de degradação natural, contendo 423 inscrições rupestres

tres pintadas, além de alguns motivos gravados (Cavalcante & Rodrigues 2009). As pinturas foram realizadas em padrões cromáticos diversos, como em tons de vinho, amarelo e laranja, nas cores oliva, cinza e branca, mas predominantemente em variados tons de vermelho.

As pinturas rupestres desse abrigo pré-histórico representam grafismos abstratos, sobretudo geometrizados, carimbos de mãos humanas, antropomorfos, zoomorfos e propulsores de dardos, compondo painéis que se destacam pela densidade de figuras, frequência de sobreposições, variedade estilística e recorrência das inscrições representadas; os propulsores de dardos, por exemplo, aparecem pintados 112 vezes, com variadas estilizações e em diferentes momentos de evolução gráfica (Cavalcante & Rodrigues 2009). Materiais líticos e algumas dezenas de fragmentos cerâmicos e de ocre vermelhos e amarelos foram encontrados recentemente dispersos nos sedimentos superficiais na base dos painéis pictóricos.

Conforme mencionado, a Pedra do Atlas sofre pela ação de diversos problemas de conservação de ordem natural, entre os quais as eflorescências salinas, em cuja formação a água tem papel fundamental, como meio de transporte de sais (Cavalcante & Rodrigues 2009). Ao migrar do interior da rocha, por capilaridade, ou mesmo ao escoar pela superfície das paredes rochosas,

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.2012.03	PA.2012.04	PA.2012.08
SiO ₂	2,49(2)	2,61(9)	68,71(8)
Al ₂ O ₃	65,18(9)	65,98(9)	17,06(7)
Cl	17,29(4)	17,27(2)	
P ₂ O ₅	0,243(8)	0,282(9)	2,34(2)
Fe ₂ O ₃	0,088(2)	0,037(1)	
SO ₃	0,616(7)	1,185(9)	6,67(2)
K ₂ O	11,26(2)	12,55(1)	2,460(8)
CaO	1,52(1)		1,710(7)
MgO	1,18(9)		0,91(5)
Cr ₂ O ₃	0,038(2)	0,031(2)	0,049(1)
MnO	0,081(2)	0,040(2)	
CuO	0,011(1)	0,010(1)	0,007(1)
Rb ₂ O	0,005(1)	0,004(1)	0,002(1)
Br		0,005(5)	
Eu ₂ O ₃			0,067(2)
ZnO			0,010(1)
SrO			0,005(1)

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

a água carrega sais inorgânicos, e, após evaporar, os deixa depositados em cavidades internas, em superfície, ou imediatamente sob a superfície rochosa.

Quando a cristalização desses sais ocorre imediatamente sob a película externa que protege a superfície do arenito, sobre a qual as pinturas rupestres geralmente são encontradas em sítios arqueológicos no Nordeste brasileiro, a consequência natural é a desagregação de tal película e, obviamente, a pulverização do filme pictórico a ela aderido. Este talvez seja o problema de conservação mais grave que atinge o sítio Pedra do Atlas, responsável pelo quase completo desaparecimento das pinturas rupestres deste abrigo pré-histórico.

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Três amostras de eflorescências salinas brancas foram coletadas em julho de 2012, sendo o procedimento de

amostragem realizado com o uso de ferramentas microcirúrgicas. Após a coleta, as amostras foram armazenadas em sacos plásticos limpos e secos ou em frascos convenientes e etiquetadas. Os depósitos minerais foram raspados e os pós obtidos foram submetidos à análise por fluorescência de raios X e difratometria de raios X pelo método do pó.

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 5 mm.

As fases cristalinas foram investigadas por difratometria de raios X (DRX) utilizando-se um difratômetro *Rigaku*, modelo *D/Max Ultima Plus*, com tubo de cobre ($\lambda = 1,541838 \text{ \AA}$), tensão de 40 kV e corrente de 30 mA. As varreduras foram feitas no intervalo de 5 a 65° (2 θ), com velocidade de 1° (2 θ) min⁻¹. O silício foi utilizado como padrão externo.

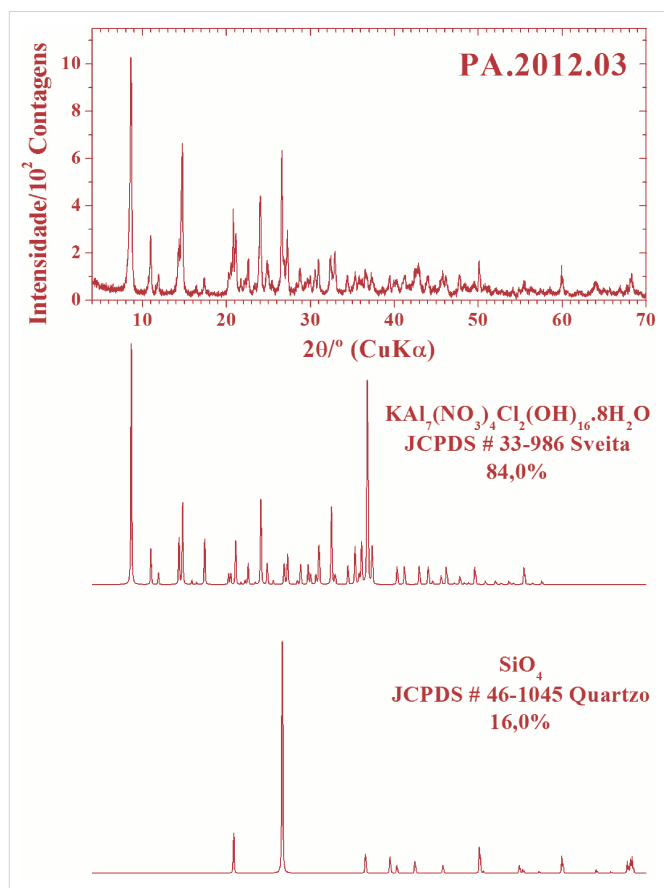


Figura 2. Padrão de DRX para a amostra PA.2012.03.

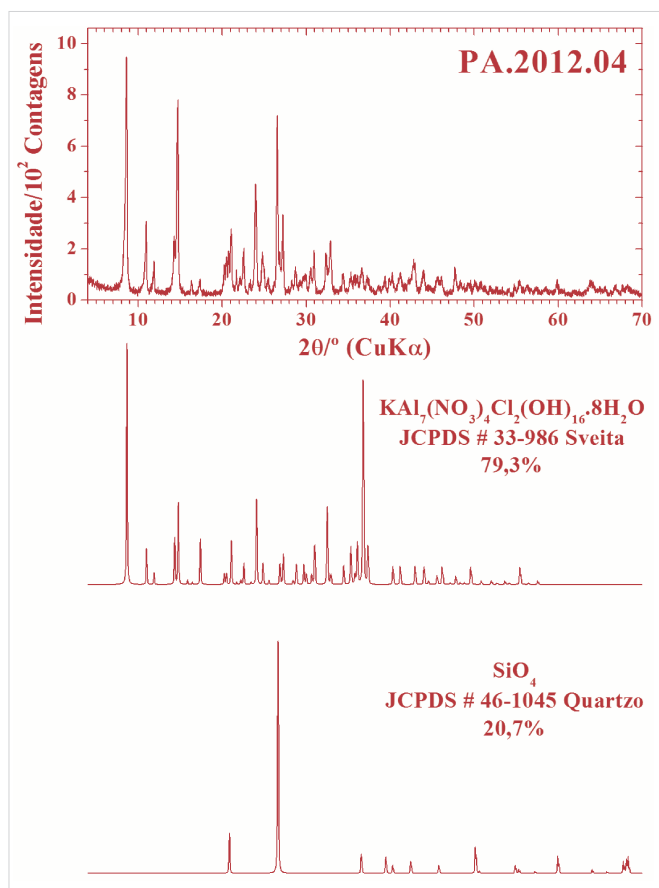


Figura 3. Padrão de DRX para a amostra PA.2012.04.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A composição química elementar das amostras de eflorescências salinas, conforme determinada por EDXRF, expressa em proporção em massa, na forma do óxido mais comum do elemento correspondente, sugere uma constituição predominante de minerais contendo alumínio, silício, cloro, potássio, enxofre, cálcio, magnésio e fósforo (Tabela 1). As amostras PA.2012.03 e PA.2012.04 são praticamente idênticas, exceto por diferenças pontuais, como nos teores de cálcio, magnésio e enxofre. A amostra PA.2012.08 revela uma composição inequivocamente diferente, com proporções majoritárias de silício, alumínio, enxofre, potássio, fósforo e cálcio.

Os padrões difratométricos obtidos para as amostras PA.2012.03 (Fig. 2) e PA.2012.04 (Fig. 3) revelam reflexões de Bragg que confirmam a similaridade entre esses dois depósitos salinos, constituídos essencialmente por sveita, $\text{KAl}_7(\text{NO}_3)_4\text{Cl}_2(\text{OH})_{16} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (ficha JCPDS 33-986), e quartzo, SiO_2 (JCPDS 46-1045).

O perfil difratométrico da amostra PA.2012.08 (Fig. 4) mostrou-se relativamente mais complexo, com

menos reflexões de Bragg e uma deformação na linha de base, indicando que uma fração do material tem baixa cristalinidade; os picos de difração revelam a ocorrência de alunite, $\text{KAl}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ (JCPDS 47-1884), quartzo (JCPDS 46-1045), gipsita, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (JCPDS 33-311) e calcita, CaCO_3 (JCPDS 5-586).

Essas fases minerais são compatíveis com as encontradas em outros sítios arqueológicos da região, como quartzo na Pedra do Castelo (município de Castelo do Piauí; Cavalcante *et al.* 2015) e Pedra do Cantagalo I (município de Piripiri, Piauí; Cavalcante 2012); gipsita na Pedra do Castelo (Cavalcante *et al.* 2015), Pedra do Cantagalo I (Cavalcante 2012) e Toca Exú do Juru-beba (Parque Nacional Serra da Capivara, Piauí; Farias Filho *et al.* 2017); e alunite na Pedra do Castelo (Cavalcante *et al.* 2015), Pedra do Cantagalo I e Pedra da Gameleira (município de Castelo do Piauí; Cavalcante 2012).

Esta é a primeira vez que o mineral sveita é encontrado em eflorescências salinas de sítios arqueológicos no Brasil.

A ocorrência de quartzo, provavelmente, tem sua origem na sílica solúvel, também chamada de reativa,

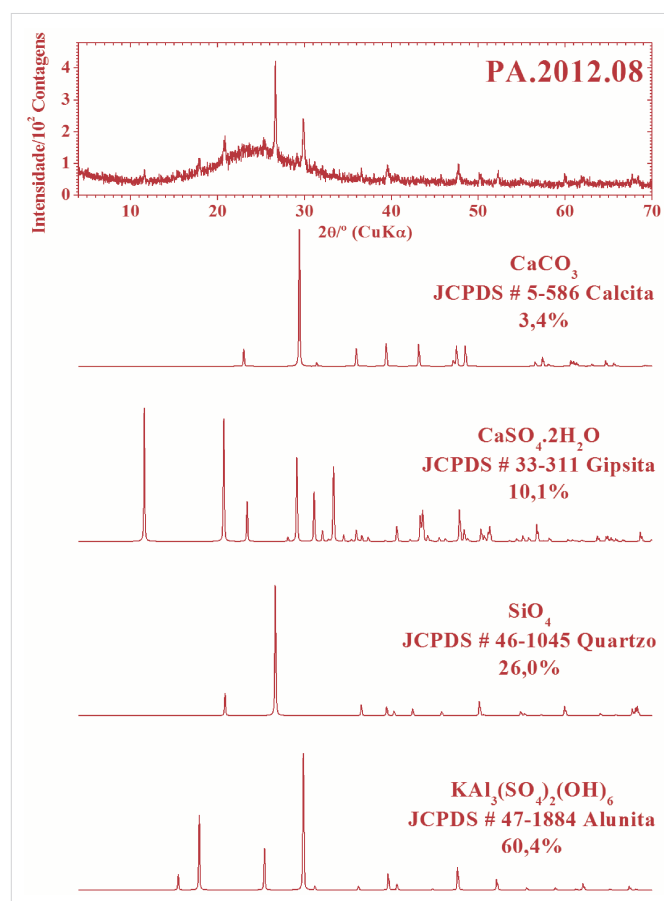


Figura 4. Padrão de DRX para a amostra PA.2012.08.

um constituinte de todas as águas naturais que geralmente está presente em águas brutas na forma de ácido silícico e silicatos solúveis, cuja concentração pode variar, segundo menciona Morgado (1999), desde 2 a mais de 100 ppm. Esse tipo de sílica em combinação com a dureza (relacionada à presença de íons Ca^{2+} e Mg^{2+}) forma incrustações duríssimas e de difícil remoção. Na solução do solo, conforme reportam Raij e Camargo (1973), a sílica encontra-se, provavelmente, na forma de ácido monossilícico, $\text{Si}(\text{OH})_4$.

REFERÊNCIAS

- CAVALCANTE, L. C. D.
- 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.
 - 2015. Pinturas rupestres da região arqueológica de Piripiri, Piauí, Brasil. *Arqueologia Iberoamericana* 26: 6-12.
 - 2016. Sítios arqueológicos do Vale do Buriti dos Cavalos: uma breve revisão. *Arqueologia Iberoamericana* 30: 16-22.
- CAVALCANTE, L. C. D., J. D. FABRIS & M. C. S. M. LAGE. 2015. Eflorescências salinas do sítio de arte rupestre Pedra do Castelo, Piauí, Brasil. *Clio Arqueológica* 30/1: 120-142.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

A identificação da natureza químico-mineralógica de eflorescências salinas de sítios arqueológicos é um aspecto importante para a ciência da conservação, tendo em vista que os depósitos salinos estão entre os mais graves problemas de conservação, influenciando diretamente na manutenção da integridade de sítios de arte rupestre pré-histórica. Nenhuma intervenção de conservação poderá ser planejada ou implementada em sítios de arte rupestre sem que essas substâncias sejam previamente conhecidas, ante o perigo iminente de destruição dos painéis pictóricos. Sem a identificação desses depósitos de alteração, a utilização de quaisquer soluções solubilizantes, por mais diluídas que sejam, poderá ter resultados desastrosos, sem considerar as hipóteses mais inimagináveis, como a completa remoção das camadas de tinta pré-histórica, por exemplo. Assim sendo, tanto os filmes pictóricos quanto as eflorescências salinas e os biodepósitos precisam ser rigorosamente examinados e analisados.

A difratometria de raios X mostra-se uma excelente ferramenta analítica para a investigação deste tipo de material, desde que a estrutura atômica apresente relativa periodicidade e razoável cristalinidade.

Esta é a primeira vez que o mineral sveita é identificado em eflorescências salinas de sítios arqueológicos no Brasil.

Agradecimentos

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pela concessão da bolsa PQ (processo 313431/2017-5), ao Sr. Luiz Carlos da Silva (CDTN) pelas medidas de EDXRF, e ao Sr. João Batista Santos Barbosa (CDTN) pelas análises de DRX.

CAVALCANTE, L. C. D. & A. A. RODRIGUES.

— 2016a. Arte rupestre e problemas de conservação do sítio arqueológico Caminho da Caiçara I. *Arqueología Iberoamericana* 31: 20-26.

— 2016b. Fazendinha I: descoberta de um novo sítio pré-histórico e descrição preliminar de suas inscrições rupestres e problemas de conservação. *Arqueología Iberoamericana* 30: 44-50.

CAVALCANTE, L. C. D., A. A. RODRIGUES, E. N. L. COSTA, H. K. S. B. SILVA, P. R. A. RODRIGUES, P. F. OLIVEIRA, Y. R. V. ALVES & J. D. FABRIS. 2014. Pedra do Cantagalo I: uma síntese das pesquisas arqueológicas. *Arqueología Iberoamericana* 23: 45-60.

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.

FARIAS FILHO, B. B., M. C. S. M. LAGE & R. A. M. LIMA. 2017. Estudo químico de eflorescências salinas do sítio arqueológico Toca Exú do Jurubeba do Parque Nacional Serra da Capivara, Piauí, Brasil. *Química Nova* 40/9: 983-988.

MORGADO, A. F. 1999. *Águas naturais*. Apostila da Disciplina Química Tecnológica (EQA 5114). Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos, Universidade Federal de Santa Catarina.

NAP-UFPI/IPHAN. 1986-2006. *Cadastramento e mapeamento dos sítios arqueológicos do Piauí. Relatório de atividades do projeto de Levantamento e mapeamento dos sítios arqueológicos do Piauí. 1.^a a 10.^a etapas*. Teresina: IPHAN-UFPI-FUNDEC.

RAIJ, B. V. & O. A. CAMARGO. 1973. Sílica solúvel em solos. *Bragantia* 32/11: 223-236.