© ARQUEOLOGÍA IBEROAMERICANA 47 (2021): 145-152. ISSN 1989-4104. https://laiesken.net/arqueologia/.

RESEARCH ADVANCE

ANÁLISE ARQUEOMÉTRICA DE OCRES DO SÍTIO ARQUEOLÓGICO ENTRADA DO CAMINHO DA CAIÇARA, BRASIL

Archaeometric Analysis of Ochres from the Entrada do Caminho da Caiçara Archaeological Site, Brazil

José Weverton Lima de Sousa, Luis Carlos Duarte Cavalcante

Universidade Federal do Piauí (UFPI), Teresina, Brasil
(cavalcanteufpi@ufpi.edu.br)

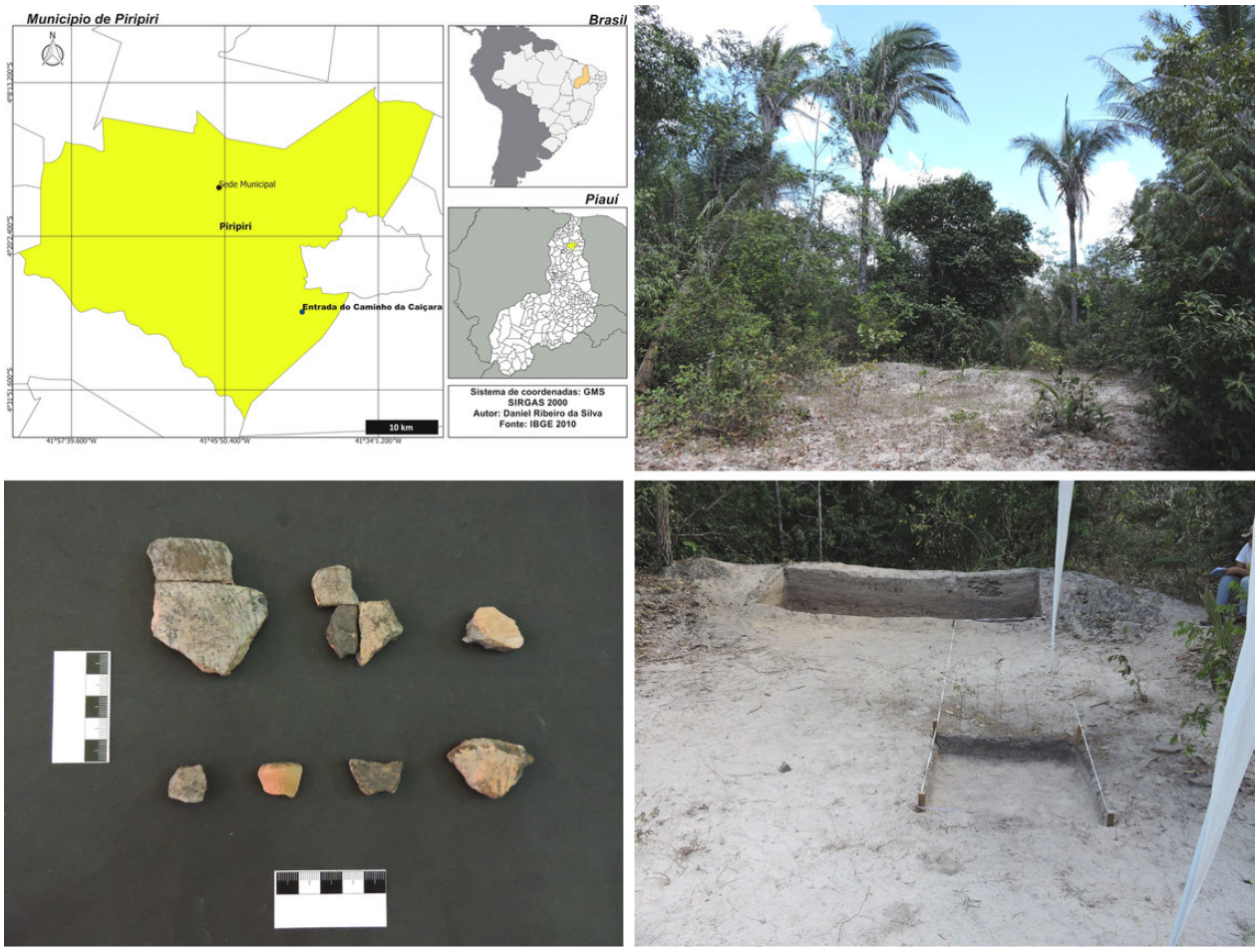

Figura 1. Localização e vista geral do sítio arqueológico Entrada do Caminho da Caiçara e detalhes da escavação e de fragmentos cerâmicos coletados.

***RESUMO**. Amostras representativas dos ocres vermelhos e amarelados do sítio arqueológico Entrada do Caminho da Caiçara, Piripiri-Piauí-Brasil, foram analisadas por fluorescência de raios X por dispersão de energia (EDXRF), espectroscopia de absorção no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e difratometria de raios X (DRX),*

Recibido: 3-4-2021. Aceptado: 17-4-2021. Publicado: 28-4-2021.

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/4715.

visando determinar a composição químico-mineralógica e identificar as espécies ferruginosas desses materiais pictóricos. O teor de ferro nesses pigmentos minerais, como determinado por EDXRF, aqui expresso como Fe_2O_3, é ~46 a ~63 massa% nos ocres vermelhos e ~44 a ~61 massa% nos ocres amarelados. Os dados de DRX e FTIR mostram que os ocres vermelhos contêm hematita, quartzo, caulinita, muscovita, ilita e anatásio. Os ocres amarelados contêm goethita, quartzo, caulinita, hematita, muscovita e anatásio.

***PALAVRAS-CHAVE**. Ocre; hematita; goethita; arqueometria.*

***ABSTRACT**. Representative samples of the red and yellowish ochres from the Entrada do Caminho da Caiçara archaeological site, Piripiri-Piauí-Brazil, were analyzed by energy dispersive X-ray fluorescence (EDXRF), Fourier-transform infrared absorption spectroscopy (FTIR), and X-ray diffractometry (XRD), in order to determine the chemical-mineralogical composition and to identify the ferruginous species of these pictorial materials. The iron content for the mineral pigments, as determined by EDXRF, expressed as Fe_2O_3, is ~46 to ~63 mass% in the red ochres and ~44 to ~61 mass% in the yellowish ochres. The XRD and FTIR data show that the red ochres contain hematite, quartz, kaolinite, muscovite, illite, and anatase. The yellowish ochres contain goethite, quartz, kaolinite, hematite, muscovite, and anatase.*

***KEYWORDS**. Ochre; hematite; goethite; archaeometry.*

Figura 2. Ocres do sítio arqueológico Entrada do Caminho da Caiçara.

INTRODUÇÃO

Localizado no norte do Estado Piauí, na região Nordeste do Brasil, Piripiri tem um rico acervo de sítios arqueológicos em sua área rural, contendo diversos tipos de evidências de atividades humanas antigas, como pinturas e gravuras rupestres, ocres, líticos e cerâmicas (Cavalcante 2015, 2016; Cavalcante *et al.* 2019). O objetivo deste trabalho é divulgar os dados da análise arqueométrica de ocres do sítio arqueológico Entrada do Caminho da Caiçara, especialmente da composição químico-mineralógica desses materiais pictóricos, com foco na identificação das espécies ferruginosas. Este é o primeiro sítio arqueológico encontrado em Piripiri, contendo vestígios de atividade humana antiga, que não está diretamente vinculado a um abrigo ou bloco rochoso com arte rupestre.

O sítio Entrada do Caminho da Caiçara (Figura 1) está localizado no povoado Cadoz Velho. Embora existam em seu entorno muitos afloramentos areníticos, alguns dos quais com arte rupestre, este sítio arqueológico está diretamente localizado em uma área plana do baixo vale do Riacho Corrente, tendo sido os vestígios arqueológicos encontrados em sedimentos a céu aberto. Dele foram recuperados fragmentos cerâmicos, vidros, ocres e fragmentos de louça (maiores detalhes em Cavalcante *et al.* 2019).

OCRE: CONSIDERAÇÕES GERAIS E USOS

O ocre é o principal pigmento mineral encontrado em sítios arqueológicos, muito utilizado provavelmente pelas diversas propriedades que o caracterizam, entre as quais: variedade de cores, textura, friabilidade, ocorrência de inclusões minerais, facilidade de extração e preparação, mas também devido principalmente à sua alta capacidade de coloração de diferentes substratos, estabilidade sob condições climáticas variadas e sob a luz, além de estabilidade a oxidação e corrosão (Bikiaris *et al.* 2000; Gil *et al.* 2007; MacDonald *et al.* 2011).

A coloração desse material pictórico é influenciada pelo tipo de óxido ou oxidróxido de ferro constituinte, puro, em misturas entre si ou em associação com outros tipos de minerais, assim como pelo tamanho das partículas das espécies ferruginosas (Bikiaris *et al.* 2000; Mortimore *et al.* 2004; Cornell e Schwertmann 2003; Popelka-Filcoff *et al.* 2007). Entre os materiais que são encontrados em misturas ou associados aos óxidos e oxidróxidos de ferro, mais frequentemente aparecem argilas e silicatos. Como uma consequência da variação dos diversos aspectos relatados, a coloração do ocre varia desde o roxo-profundo até o amarelo-claro, entretanto a cor mais comum é o vermelho-sangue (Cornell e Schwertmann 2003; Popelka-Filcoff *et al.* 2007).

A propósito da diversidade de usos antigos do ocre, algumas populações nativas da América do Norte utilizavam o ocre vermelho na pintura corporal, usada contra o frio, no tratamento de feridas adquiridas em batalhas e contra picadas de insetos no verão (Contin 2005; Barnett *et al.* 2006). Couraud (1983) menciona o uso desse pigmento mineral na pele como proteção contra o sol, como tatuagem e maquiagem corporal. Esse material pictórico era ainda usado na decoração e no curtimento de peles de animais, para preservar os tecidos orgânicos e prevenir ou reverter o processo de decomposição (Wadley *et al.* 2004; Rifkin 2011; Padilla *et al.* 2012), assim como componente principal para a confecção de pinturas rupestres (Martin 2008; Cavalcante *et al.* 2017; Iriarte *et al.* 2009; Lage *et al.* 2016). O uso do ocre é relatado com outras finalidades, como na conservação de alimentos (Couraud 1983; Bahn 1998; Wadley *et al.* 2004; Rifkin 2011), e em práticas medicinais, já que os egípcios antigos utilizavam o ocre vermelho fresco como receita contra mordida de animais, a exemplo de leões, hipopótamos, crocodilos, cães, porcos, para combater infecções (Contin 2005; Forshaw 2009; Iriarte *et al.* 2009). Na forma de pó ou em blocos, o ocre tem sido frequentemente encontrado em contextos funerários humanos pré-históricos, sobretudo compondo parte de enxovais dos mortos, na decoração corporal, na neutralização de odores fétidos, assim como um ingrediente para a preservação dos corpos humanos (Couraud 1983; Guerrero i Sala e Castany i Llussà 1991; Guidon e Luz 2009; Martin 2008; Cavalcante *et al.* 2008, 2011; Elias *et al.* 2006; Padilla *et al.* 2012; Roebroeks *et al.* 2012). O uso desse material pictórico é ainda mencionado na decoração de vasilhames e objetos cerâmicos (Padilla *et al.* 2012).

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Os ocres foram coletados diretamente do solo superficial do sítio arqueológico Entrada do Caminho da Caiçara, em três expedições, realizadas em 2015, 2018 e 2019. Quatro amostras representativas desses materiais pictóricos (Figura 2) foram selecionadas para a realização das medidas experimentais. Porções represen-

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%			
	ECC.2018.36	ECC.2019.135	ECC.2019.157	ECC.2019.169
Fe_2O_3	44,48(4)	62,90(5)	61,21(5)	46,45(4)
SiO_2	33,0(1)	25,74(9)	13,20(8)	34,63(9)
Al_2O_3	20,5(2)	9,5(1)	22,15(9)	17,3(1)
TiO_2	1,13(1)	0,69(1)	0,23(1)	0,76(1)
SO_3	0,104(6)		0,11(1)	0,082(6)
P_2O_5		0,40(2)		
K_2O	0,560(7)	0,325(7)		
ZnO	0,025(1)			
MnO		0,028(4)		
Cr_2O_3			0,66(1)	
ZrO_2			0,040(1)	0,045(1)
MoO_3				0,016(1)
BaO	0,20(2)	0,42(2)	2,40(2)	0,72(2)

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

tativas das quatro amostras investigadas foram pulverizadas usando almofariz e pistilo de ágata e os pós obtidos, em seguida, submetidos às análises arqueométricas.

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 70 Pa, um detector de Si(Li) 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 (λ = 1,541838 Å), tensão de 40 kV e corrente de 30 mA. As varreduras foram feitas no intervalo de 5 a 50° (2θ), com velocidade de 1° (2θ) min^{-1}. O silício foi utilizado como padrão externo. A identificação das fases minerais foi efetuada comparativamente em relação a fichas cristalográficas JCPDS (JCPDS 1980).

Análises complementares por espectroscopia de absorção de energia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) foram realizadas usando um espectrômetro FTIR *PerkinElmer Spectrum BX*. Espectros foram obtidos na faixa de 4.500 a 370 cm^{-1} e 64 varreduras, com resolução de 2 cm^{-1} e as amostras em pastilhas de KBr.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A composição química elementar de quatro amostras representativas dos ocres do sítio arqueológico Entrada do Caminho da Caiçara, expressa em proporção em massa, na forma do óxido mais comum do elemento correspondente, conforme determinada por EDXRF, encontra-se sumarizada na Tabela 1. De modo geral, os dados sugerem uma constituição majoritária por minerais ferruginosos e silicatados ricos em alumínio.

Os teores de ferro, aqui expressos como Fe_2O_3, variam de 46,45(4) massa% a 62,90(5) massa% para os ocres vermelhos (ECC.2019.169 e ECC.2019.135) e de 44,48(4) massa% a 61,21(5) massa% para os ocres amarelos (ECC.2018.36, amarelo-avermelhado, e ECC.2019.157, amarelo-alaranjado). As proporções de ferro encontradas nesses pigmentos minerais do sítio Entrada do Caminho da Caiçara são compatíveis com

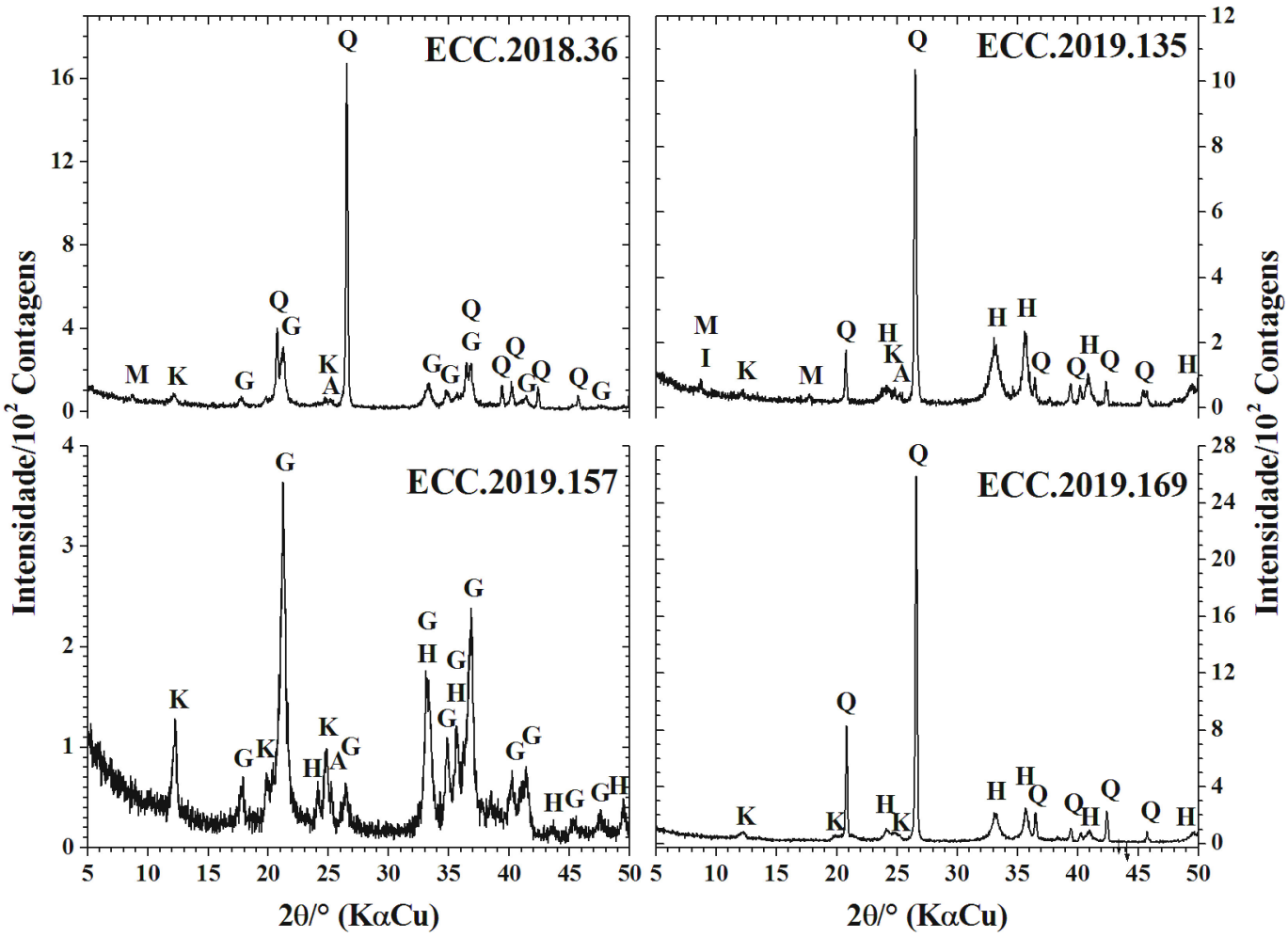

Figura 3. Padrões de DRX obtidos para os ocres investigados. G = goethita, H = hematita, Q = quartzo, K = caulinita, M = muscovita, I = ilita e A = Anatásio.

as proporções correspondentes encontradas em ocres de padrões cromáticos similares coletados nos sítios arqueológicos Pedra do Atlas (Cavalcante e Tostes 2017, 2020), Pedra do Cantagalo I (Cavalcante *et al.* 2017), localizados na área rural do município de Piripiri, no norte do Piauí, e Toca do Boqueirão do Sítio da Pedra Furada, situado no Parque Nacional Serra da Capivara (Lage *et al.* 2016).

Os padrões difratométricos (Figura 3) obtidos para os ocres vermelhos mostram reflexões de Bragg características dos minerais hematita (αFe_2O_3, ficha JCPDS # 33-664), quartzo (SiO_2, JCPDS # 46-1045), caulinita ($Al_2Si_2O_5(OH)_4$, JCPDS # 29-1488), muscovita ($KAl_2(Si_3Al)O_{10}(OH, F)_2$, JCPDS # 6-263), ilita ($(K, H_3O)Al_2Si_3AlO_{10}(OH)_2$, JCPDS # 26-911) e anatásio (TiO_2, JCPDS # 21-1272).

Os ocres amarelados mostram reflexões de Bragg dos minerais goethita ($\alpha FeOOH$, JCPDS # 29-713), quartzo, caulinita, hematita, muscovita e anatásio. As amostras que apresentam as espécies ferruginosas com maior cristalinidade são a ECC.2019.157 (ocre amarelo-alaranjado) e a ECC.2019.135 (ocre vermelho), exibindo picos de difração mais intensos e bem definidos, revelando a maior proporção de goethita e hematita, em relação à ECC.2018.36 e à ECC.2019.169, respectivamente.

Ainda assim, com exceção da ECC.2019.157, os perfis difratométricos das demais amostras são dominados pelo quartzo como material de maior cristalinidade, enquanto as fases ferruginosas aparecem como minerais secundários, embora os dados de composição química apontem o predomínio de espécies ferruginosas nesses materiais pictóricos. Essa é uma evidência experimental consistente de que a maior fração das espécies ferruginosas presentes nas amostras ECC.2018.36, ECC.2019.135 e ECC.2019.169 exibem baixa cristalinidade, presumidamente em decorrência de pequeno tamanho de partículas, causado provavelmente por substituição isomórfica do ferro na estrutura cristalina da goethita e da hematita.

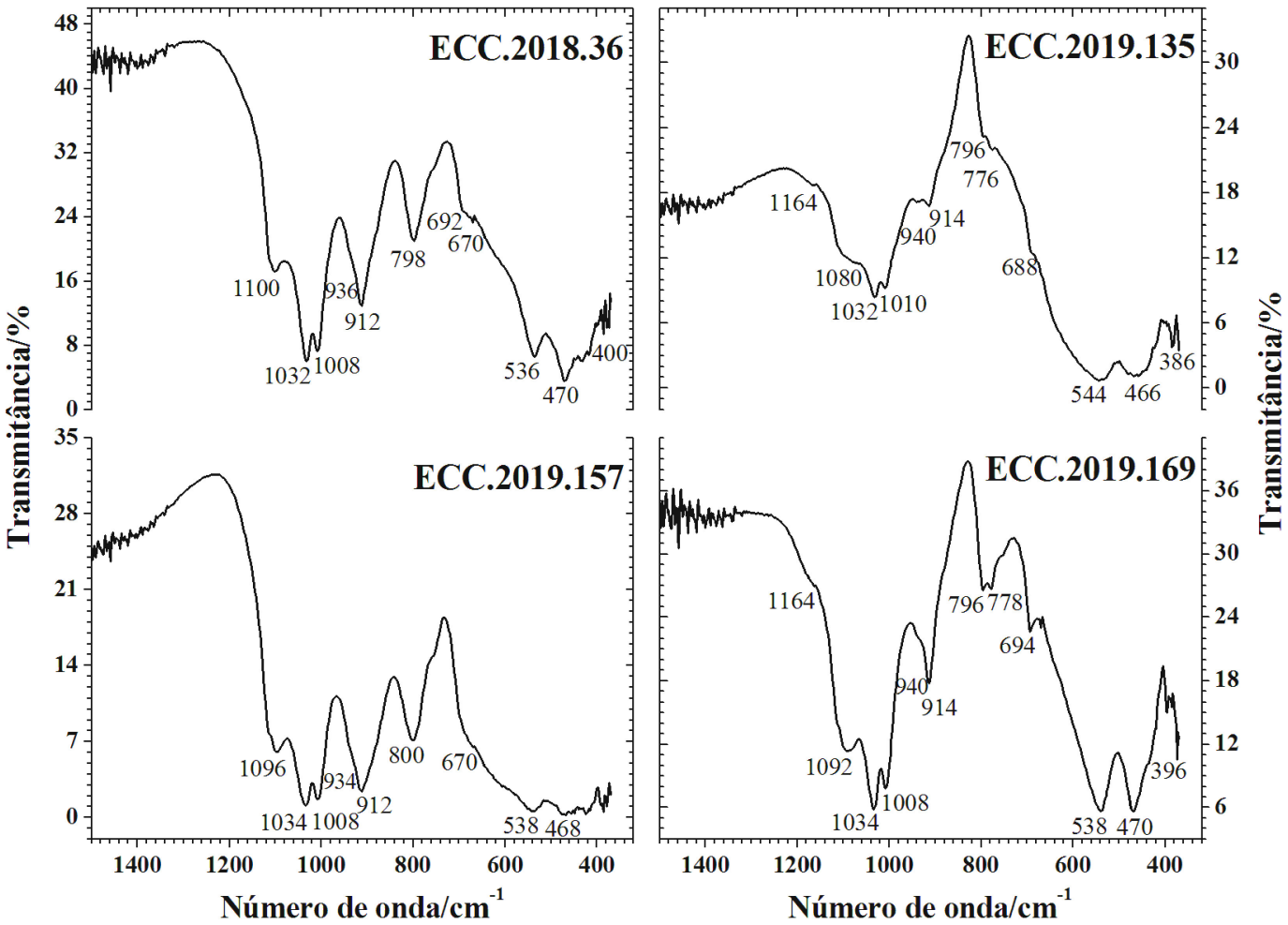

Figura 4. Espectros FTIR obtidos para os ocres investigados.

Os espectros de absorção de energia na região do infravermelho (Figura 4) obtidos para os ocres vermelhos (ECC.2019.135 e ECC.2019.169) mostram bandas de absorção em ~396, ~466, ~470, ~538 e ~544 cm^{-1} atribuíveis às vibrações Fe–O da hematita, além de um sinal de mais baixa intensidade em ~386 cm^{-1}, também atribuído à hematita (Cornell e Schwertmann 2003; Mortimore *et al.* 2004; Marshall *et al.* 2005). As bandas de absorção em ~688, ~694, ~776, ~778, ~796, ~1080, ~1092 e ~1164 cm^{-1} são atribuíveis ao quartzo (Genestar e Pons 2005; Salama *et al.* 2015) e as bandas de absorção em ~914, ~940 cm^{-1} (Al–O–OH), ~1008, ~1010 cm^{-1} (Si–O–Al), ~1032 e ~1034 cm^{-1} (Si–O–Si) são atribuíveis à caulinita (Bikiaris *et al.* 2000; Salama *et al.* 2015).

Os espectros FTIR obtidos para os ocres amarelados (ECC.2018.36 e ECC. 2019.157) mostram bandas de absorção de energia em ~400, ~670, ~798, ~800 e ~912 cm^{-1} correspondentes às vibrações da goethita (Salama *et al.* 2015). As bandas de absorção em ~468, ~470, ~536 e 538 cm^{-1} são atribuíveis às vibrações Fe–O da hematita e os sinais em ~692, ~1096 e ~1100 são típicos de vibrações do quartzo. O perfil espectral dos materiais pictóricos amarelados exibe ainda sinais em ~934, ~936, ~1008, ~1032 e ~1034 cm^{-1} característicos de caulinita.

De modo geral, os dados obtidos por FTIR, são plenamente concordantes com os resultados obtidos por DRX e EDXRF.

CONSIDERAÇOES FINAIS

O uso de uma estratégia experimental arqueométrica para investigar amostras representativas dos ocres vermelhos e amarelados do sítio arqueológico Entrada do Caminho da Caiçara possibilitou acessar características químico-mineralógicas refinadas desses materiais pictóricos, sobretudo das espécies ferruginosas constituintes:

• Os ocres vermelhos têm uma proporção de ferro, aqui expresso como Fe_2O_3, entre ~46 a ~63 massa% e

são constituídos por hematita, quartzo, caulinita, muscovita, ilita e anatásio.

• Os ocres amarelados têm uma proporção correspondente de ferro, expresso como Fe_2O_3, que varia de ~44 a ~61 massa% e são constituídos por goethita, quartzo, caulinita, hematita, muscovita e anatásio.

• Evidências difratométricas indicam que uma fração das espécies ferruginosas desses materiais pictóricos exibem baixa cristalinidade, presumidamente em decorrência de pequeno tamanho de partículas, causado provavelmente por substituição isomórfica do ferro na estrutura cristalina da goethita e da hematita.

Agradecimentos

Ao CNPq-Brasil pela bolsa de LCDC (Processos 313431/2017-5 e 315709/2020-0); ao Sr. Luiz C. Silva (CDTN) pelas medidas de EDXRF; ao Sr. João B. S. Barbosa (CDTN) pelas medidas de DRX; à Sra. Ana Cristina Morgado (UFMG) pelas medidas de FTIR.

REFERÊNCIAS

Bahn, P. 1998. *Prehistoric Art*. Cambridge: Cambridge University Press.

Barnett, J. R. *et alii*. 2006. Colour and art: A brief history of pigments. *Optics & Laser Technology* 38, 4-6: 445-453.

Bikiaris, D. *et alii*. 2000. Ochre-differentiation through micro-Raman and micro-FTIR spectroscopies: application on wall paintings at Meteora and Mount Athos, Greece. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 56, 1: 3-18.

Cavalcante, L. C. D. 2015. Pinturas rupestres da região arqueológica de Piripiri, Piauí, Brasil. *Arqueología Iberoamericana* 26: 6-12. http://purl.org/aia/261. https://doi.org/10.5281/zenodo.1312516.

Cavalcante, L. C. D. 2016. Sítios arqueológicos do vale do Buriti dos Cavalos: uma breve revisão. *Arqueología Iberoamericana* 30: 16-22. http://purl.org/aia/303. https://doi.org/10.5281/zenodo.1317017.

Cavalcante, L. C. D. *et alii*. 2008. Análise química de pigmento vermelho em osso humano. *Química Nova* 31, 5: 1117-1120.

Cavalcante, L. C. D. *et alii*. 2011. Ochres from rituals of prehistoric human funerals at the Toca do Enoque site, Piauí, Brazil. *Hyperfine Interactions* 203: 39-45.

Cavalcante, L. C. D. *et alii*. 2017. Red and yellow ochres from the archaeological site Pedra do Cantagalo I, in Piripiri, Piauí, Brazil. *Hyperfine Interactions* 238: 22.

Cavalcante, L. C. D. *et alii*. 2019. Análise químico-mineralógica e parâmetros de queima de cerâmicas do sítio arqueológico Entrada do Caminho da Caiçara, Brasil. *Arqueología Iberoamericana* 43: 20-34. http://purl.org/aia/4303. https://doi.org/10.5281/zenodo.3478415.

Cavalcante, L. C. D.; V. H. G. Tostes. 2017. Espécies ferruginosas em pigmentos minerais do sítio arqueológico Pedra do Atlas. *Arqueología Iberoamericana* 36: 48-53. http://purl.org/aia/367. https://doi.org/10.5281/zenodo.1478268.

Cavalcante, L. C. D.; V. H. G. Tostes. 2020. Análise arqueométrica de ocres amarelos do sítio arqueológico Pedra do Atlas, Brasil. *Arqueología Iberoamericana* 45: 3-10. http://purl.org/aia/4501. https://doi.org/10.5281/zenodo.3733811.

Contin, F. 2005. La medicina nell'antico Egitto. *Antrocom* 1, 2: 115-120.

Cornell, R. M.; U. Schwertmann. 2003. *The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses*. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.

Couraud, C. 1983. Pour une étude méthodologique dês colorants préhistoriques. *Bulletin de la Société préhistorique française* 80, 4: 104-110.

Elias, M. *et alii*. 2006. The colour of ochres explained by their composition. *Materials Science and Engineering B* 127, 1: 70-80.

Forshaw, R. J. 2009. The practice of dentistry in ancient Egypt. *British Dental Journal* 206, 9: 481-486.

Genestar, C.; C. Pons. 2005. Earth pigments in painting: characterisation and differentiation by means of FTIR spectroscopy and SEM-EDS microanalysis. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 382: 269-274.

Gil, M. *et alii*. 2007. Yellow and red ochre pigments from southern Portugal: Elemental composition and characterization by WDXRF and XRD. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A* 580, 1: 728-731.

Guerrero i Sala, L.; J. Castany i Llussà. 1991. L'ocre vermell a la prehistòria, i l'ús terapèutic de les argiles. *Gimbernat: revista d'història de la medicina i de les ciències de la salut* 15: 147-153.

Guidon, N.; M. F. Luz. 2009. Sepultamentos na Toca do Enoque (Serra das Confusões-Piauí) - Nota prévia. *Fumdhamentos* 8: 115-123.

Iriarte, E. *et alii*. 2009. The origin and geochemical characterization of red ochres from the Tito Bustillo and Monte Castillo Caves (northern Spain). *Archaeometry* 51, 2: 231-251.

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

Lage, M. C. S. M. *et alii*. 2016. *In-situ* ^{57}Fe 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: 49.

MacDonald, B. L. *et alii*. 2011. Geochemical characterization of ochre from central coastal British Columbia, Canada. *Journal of Archaeological Science* 38, 12: 3620-3630.

Marshall, L. J. R. *et alii*. 2005. Analysis of ochres from Clearwell Caves: the role of particle size in determining colour. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 61, 1-2: 233-241.

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

Mortimore, J. L. *et alii*. 2004. Analysis of red and yellow ochre samples from Clearwell Caves and Çatalhöyük by vibrational spectroscopy and other techniques. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 60, 5: 1179-1188.

Padilla, J. A. L. *et alii*. 2012. Ocre y cinabrio en el registro funerario de El Argar. *Trabajos de Prehistoria* 69, 2: 273-292.

Popelka-Filcoff, R. S. *et alii*. 2007. Trace element characterization of ochre from geological sources. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 272: 17-27.

Rifkin, R. F. 2011. Assessing the Efficacy of Red Ochre as a Prehistoric Hide Tanning Ingredient. *Journal of African Archaeology* 9, 2: 131-158.

Roebroeks, W. *et alii*. 2012. Use of red ochre by early Neandertals. *PNAS (Proceedings of the National Academy of Sciences)* 109, 6: 1889-1894.

Salama, W. *et alii*. 2015. Spectroscopic characterization of iron ores formed in different geological environments using FTIR, XPS, Mössbauer spectroscopy and thermoanalyses. *Spectrochimica Acta A* 136, C: 1816-1826.

Wadley, L. *et alii*. 2004. Ochre in hafting in Middle Stone Age southern Africa: a practical role. *Antiquity* 78, 301: 661-675.