

RESEARCH ADVANCE

CARACTERÍSTICAS QUÍMICO-MINERALÓGICAS DE FONTES DE PIGMENTOS MINERAIS EM DEPÓSITOS NATURAIS DO ENTORNO DO SÍTIO ARQUEOLÓGICO PEDRA DO CANTAGALO I, EM PIRIPIRI, PIAUÍ, BRASIL

Chemical-Mineralogical Features of Mineral Pigments Sources in Natural Deposits Surrounding the Pedra do Cantagalo I Archaeological Site, in Piripiri, Piauí, Brazil

Heralda Kelis Sousa Bezerra da Silva,¹
Luis Carlos Duarte Cavalcante,¹
José Domingos Fabris^{2,3}

¹ Universidade Federal do Piauí (UFPI), Brasil; ² Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri (UFVJM), Brasil; ³ Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG), Brasil

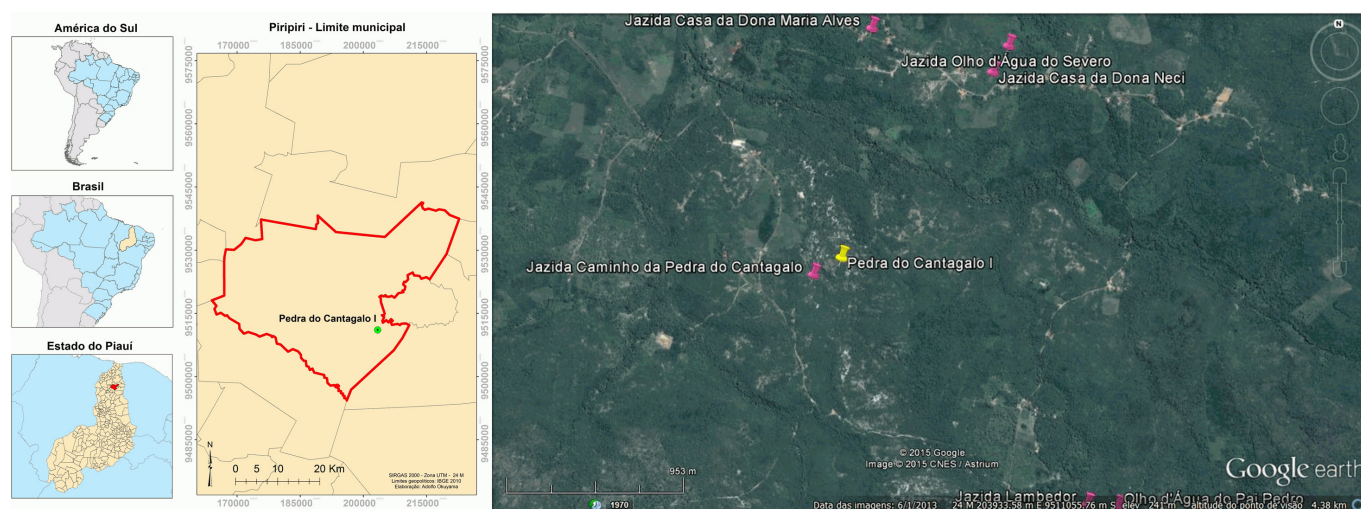


Figura 1. Localização do sítio arqueológico Pedra do Cantagalo I e das jazidas de pigmentos minerais do seu entorno. Crédito dos mapas: Adolfo Y. Okuyama.

RESUMO. Pigmentos minerais de jazidas existentes no entorno do sítio arqueológico Pedra do Cantagalo I, localizado em Piripiri, Piauí, Brasil, foram investigados por fluorescência de raios X por dispersão de energia (EDXRF), difratometria de raios X (DRX) pelo método do pó, análise elementar CHN e espectroscopia Mössbauer do ⁵⁷Fe. O teor de ferro, determinado por EDXRF, expresso na forma de Fe₂O₃, é de ~15 massa% no pigmento cinza, ~12 massa% no amarelo e de ~19 a ~21 massa% no vermelho. Espectros Mössbauer mostram sextetos atribuíveis à hematita e dupletos de Fe³⁺ para os pigmentos cinza e vermelho. Alguns campos magnéticos hiperfinos relativamente baixos para a hematita sugerem que frações desse óxido de ferro têm pequenos tamanhos de partículas. O espectro Mössbauer para o pigmento amarelo mostrou apenas dois dupletos de Fe³⁺, atribuíveis a espécies superparamagnéticas, muito provavelmente incluindo goethita,

Recibido: 5-11-2017. Aceptado: 8-11-2017. Publicado: 15-11-2017.

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/365>.

de pequenos tamanhos de partículas, ou a ferro paramagnético na estrutura cristalina de aluminossilicatos. Os padrões de DRX mostram reflexões características de quartzo, muscovita, caulinita, illita, albita, hematita, rutilo e anatásio.

PALAVRAS-CHAVE: pigmentos minerais, óxidos de ferro, MIMOS II, arqueometria.

ABSTRACT. Mineral pigments from deposits surrounding the Pedra do Cantagalo I archaeological site, in the municipality of Piripiri, Piauí-Brazil, were investigated by energy dispersive X-ray fluorescence (EDXRF), powder X-ray diffractometry (XRD), CHN elemental analysis and ^{57}Fe Mössbauer spectroscopy. The iron contents, as determined by EDXRF, expressed as Fe_2O_3 , is ~15 mass% for the gray, ~12 mass% for the yellow and from ~19 to ~21 mass% for the red pigment. Mössbauer spectra show sextets attributed to hematite and Fe^{3+} doublets, for the gray and red pigments. Even appearing as relatively low values, the hyperfine magnetic fields are assignable to hematite occurring in fractions of small particle sizes. The Mössbauer spectrum for the yellow pigment showed only two Fe^{3+} doublets, which are assignable to superparamagnetic species, more likely including goethite, of small particle sizes, or the paramagnetic iron in the crystalline structure of aluminosilicates. The XRD patterns show characteristic reflections of quartz, muscovite, kaolinite, illite, albita, hematite, rutile and anatase.

KEYWORDS: mineral pigments, iron oxides, MIMOS II, archaeometry.

INTRODUÇÃO

No baixo vale do riacho Corrente, no povoado Jardim, município de Piripiri, Piauí, Brasil, contornado por uma densa vegetação típica de cerrado, encontra-se o sítio arqueológico Pedra do Cantagalo I (Fig. 1), um majestoso abrigo sob-rocha arenítica, cujas paredes, saliências e reentrâncias estão decoradas com mais de 1950 pinturas rupestres (Cavalcante e Rodrigues 2010). Nas partes mais baixas das paredes e sobretudo no piso e nas plataformas rochosas que dão acesso às partes mais elevadas do abrigo, encontram-se dezenas de gravuras rupestres e mais de uma centena de pilões, os quais se presume tenham sido usados para preparar pigmentos minerais, embora se considere também a função de maceração de ervas e vegetais. Nos sedimentos superficiais, já bastante revolvidos pelo pisoteio de animais, foram evidenciados fragmentos cerâmicos, líticos e pigmentos minerais (Cavalcante e Rodrigues 2010).

Uma pequena escavação realizada no sítio pré-histórico, em 2014, evidenciou vestígios arqueológicos também em estratigrafia, nomeadamente dezenas de fragmentos de ocre avermelhados e amarelados, diversos cacos cerâmicos oriundos de diferentes artefatos, além de raros líticos e três estruturas de combustão, contendo abundantes concentrações de carvão. Uma amostra de carvão, da base de uma estrutura de combustão, foi datada pelo método ^{14}C AMS, no *Beta Analytic* (Beta – 420913). Os resultados indicam uma idade de 1180 ± 30 anos antes do presente (BP; dados

calibrados, com 95% de probabilidade, apontando que a fogueira foi acesa de 1070 a 960 anos BP) (Cavalcante *et al.* 2017).

Ocre contendo espécies ferruginosas são citados como os pigmentos minerais mais frequentemente encontrados em sítios arqueológicos (Mortimore *et al.* 2004; Marshall *et al.* 2005).

Dada a ocorrência de ocre avermelhados e amarelados, tanto na superfície quanto na subsuperfície, do sítio Pedra do Cantagalo I, a prospecção de fontes de matéria-prima mineral nas proximidades do abrigo rochoso tornou-se um aspecto importante para possibilitar correlações arqueológicas ou arqueométricas consistentes. Das expedições de campo realizadas, foram encontradas cinco jazidas desses materiais (Fig. 1):

- Jazida de pigmentos próxima da Casa da Dona Neci: jazida em morro erodido, nas proximidades da moradia de dona Neci de Lousa da Costa Ribeiro, no povoado Corrente. Afloram pigmentos nas tonalidades vermelha, rosa, branca e cinza.
- Jazida de pigmentos Morro da Dona Maria Alves: a jazida denominada Morro da Dona Maria Alves localiza-se no povoado Campestre, nos perfis marginais do solo que ficaram expostos quando a estrada de acesso ao povoado foi construída. Nesta jazida afloram pigmentos nas cores branca, vermelha e rosa.
- Jazida de pigmentos próxima ao Olho d'Água do Severo. Como o próprio nome denuncia, a jazida mineral situa-se próxima de um olho d'água existente no povoado Corrente. Afloram pigmentos em diversas tonalidades, entre as quais vermelha e branca.

Tabela 1. Composição química elementar, determinada por EDXRF, expressa em proporção em massa, na forma do óxido mais comum do elemento correspondente. Os números entre parênteses são incertezas sobre o último dígito significativo, como fornecido pelo espectrômetro.

	Teor de óxidos/massa%			
	PJ.2015.08	PJ.2015.19	PJ.2015.20	PJ.2015.22
Fe ₂ O ₃	14,84(6)	12,16(5)	18,92(6)	21,55(2)
SiO ₂	37,84(9)	44,0(2)	44,24(1)	59,26(1)
Al ₂ O ₃	22,02(9)	21,92(1)	17,74(1)	14,89(1)
SO ₃	4,49(6)	4,16(5)	4,20(5)	0,76(2)
P ₂ O ₅	17,24(6)	11,38(1)	10,94(1)	
K ₂ O				1,424(9)
CaO	1,06(8)	2,13(9)	0,92(6)	
TiO ₂	1,02(6)	1,48(6)	0,83(5)	1,96(1)
ZrO ₂	0,187(7)	1,279(9)	0,778(8)	0,149(1)
Y ₂ O ₃				0,008(1)
ZnO	0,92(1)	1,10(1)	1,15(2)	
CuO	0,22(2)	0,40(1)	0,29(2)	
Rb ₂ O	0,156(6)			

• Jazida de pigmentos Lambedor: esta jazida mineral é conhecida nos povoados vizinhos como Lambedor, em decorrência dos nichos contendo sais minerais, que ficam expostos e que são utilizados pelos gados bovinos, ovinos e caprinos, para consumo dos sais de que necessitam em sua dieta. Nos nichos mencionados, ocorrem veios de pigmentos nas cores amarela, rosa e branca.

• Jazida de pigmentos Caminho da Pedra do Cantagalo: esta jazida de pigmentos situa-se no caminho de acesso ao sítio Pedra do Cantagalo I e é a mais próxima do abrigo arenítico. Consiste de uma trilha erodida em que afloram pigmentos nas cores vermelha, amarela e branca.

O objetivo primordial deste trabalho é apresentar os resultados da análise químico-mineralógica de amostras representativas dos pigmentos minerais cinza, amarelo e vermelho coletados das jazidas do entorno do sítio arqueológico Pedra do Cantagalo I. O interesse arqueológico centra-se na busca por evidências de preparação dos pigmentos dessas jazidas, presumidamente utilizados para a obtenção dos ocre correspondentes empregados na confecção das inscrições rupestres que decoram o abrigo arenítico.

METODOLOGIA

Quatro amostras representativas dos pigmentos minerais cinza, amarelo e vermelho, coletados em março e junho de 2015 diretamente das jazidas identificadas no entorno do sítio Pedra do Cantagalo I, foram investigadas neste trabalho: PJ.2015.08 (pigmento cinza; jazida próxima da Casa da Dona Neci), PJ.2015.19 (pigmento amarelo; jazida Caminho da Pedra do Cantagalo), PJ.2015.20 e PJ.2015.22 (pigmentos vermelhos; jazida Caminho da Pedra do Cantagalo).

No laboratório, as amostras foram investigadas por fluorescência de raios X por dispersão de energia (EDXRF), difração de raios X (DRX) pelo método do pó, análise elementar por CHN e espectroscopia Mössbauer do ⁵⁷Fe.

A determinação da composição química elementar das amostras foi feita por fluorescência de raios X por dispersão de energia, usando um espectrômetro *Shimadzu EDX-720*, sob vácuo de 40 Pa e colimador de 10 mm.

Os dados de carbono foram coletados em um analisador elementar *LECO TruSpec Micro*. Utilizou-se um padrão *CHN Soil LECO* com teor de carbono de

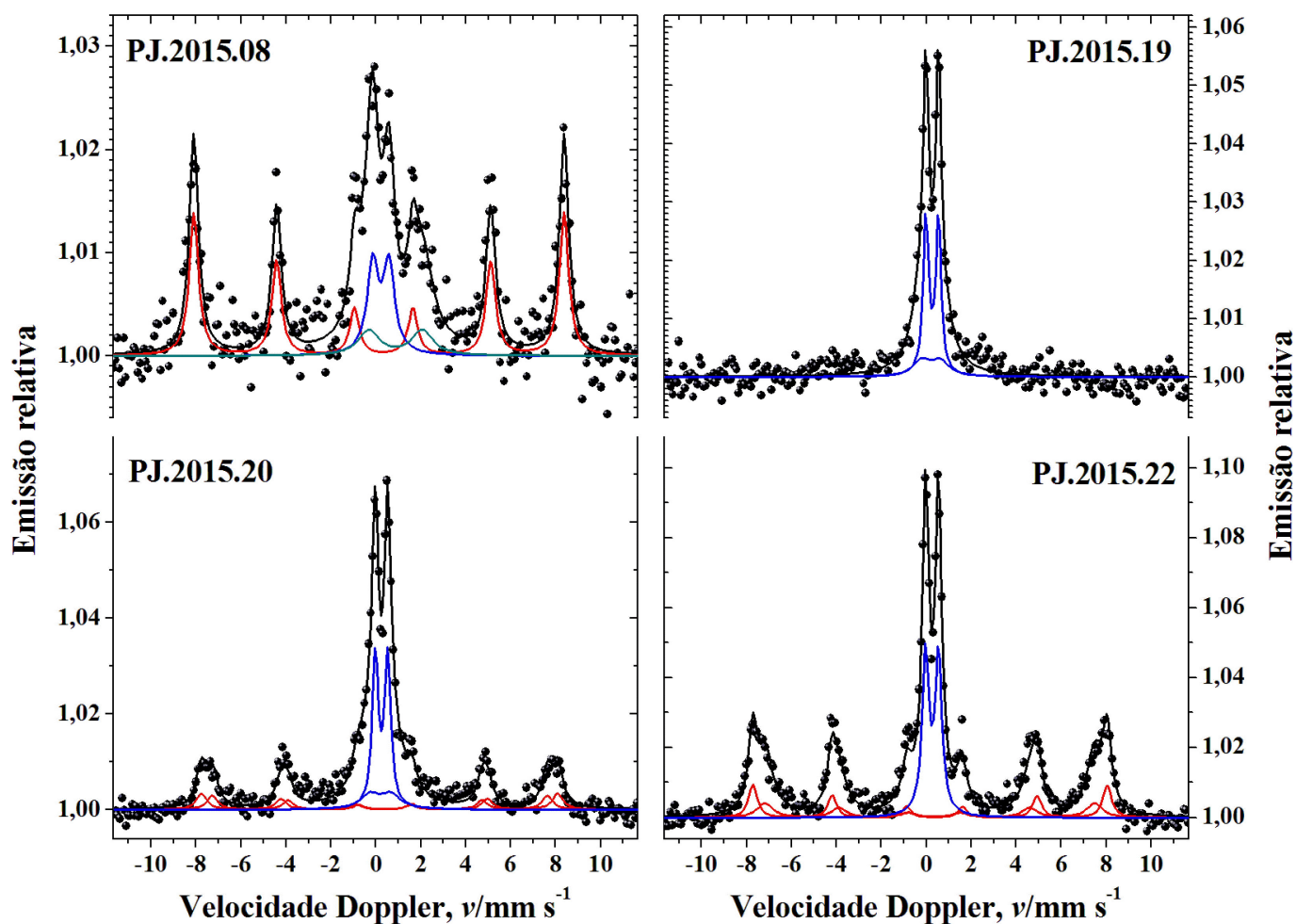


Figura 2. Espectros Mössbauer obtidos por retroespalhamento da radiação gama de 14,4 keV para as amostras em 298 K.

2,35 ± 0,07%, de nitrogênio de 0,183 ± 0,010% e de enxofre de 0,028 ± 0,002%.

A identificação das fases cristalinas presentes nas amostras foi realizada com um difratômetro *Shimadzu*, modelo *RXD6000*, com tubo de cobre, tensão de 40,0 kV e corrente de 30,0 mA. A varredura foi feita no intervalo de 5 a 70° (2 θ), com velocidade de 1° (2 θ) min⁻¹; uma amostra de silício foi utilizada como padrão externo. A identificação das fases foi efetuada comparativamente em relação a fichas cristalográficas JCPDS (1980).

As espécies ferruginosas foram investigadas por espectroscopia Mössbauer do ⁵⁷Fe usando-se um espectrômetro miniaturizado *MIMOS II*, em geometria de retroespalhamento de raios gama de 14,4 keV, com aceleração constante de uma fonte de ⁵⁷Co em matriz de Rh, ~6 mCi de atividade e as amostras na temperatura ambiente, ~298 K. Os deslocamentos isoméricos são expressos em relação ao α Fe na temperatura ambiente, 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 programa de computador *WinNormos™ for Igor™ Pro 6.1*.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

O teor de ferro nos pigmentos minerais coletados das jazidas, determinado por EDXRF e expresso na forma de Fe₂O₃, é de 14,84(6) massa% na amostra PJ.2015.08 (cinza); 12,16(5) massa% na PJ.2015.19 (amarela); 18,92(6) massa% na PJ.2015.20 (vermelha) e 21,55(2) massa% na PJ.2015.22 (vermelha) (Tabela 1). A proporção de carbono, obtida por CHN, é de 0,7(2) massa% na PJ.2015.08, 0,97(2) massa% na PJ.2015.19, 0,79(1) massa% na PJ.2015.20 e 0,98(9) massa% na PJ.2015.22.

Espectros Mössbauer (Fig. 2; parâmetros hiperfinos correspondentes na Tabela 2), obtidos com as amostras a ~298 K, mostram sextetos com campos magnéticos hiperfinos atribuíveis à hematita (α Fe₂O₃) e dupletos

Tabela 2. Parâmetros hiperfinos do ajuste numérico dos espectros Mössbauer do ^{57}Fe obtidos para as amostras em 298 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	$AR/\%$
PJ.2015.08	Hematita	0,35(1)	-0,21(2)	0,49(3)	51,08(7)	52,0(1)
	Fe^{3+}	0,33(3)	0,72(4)	0,60(8)		23,6(3)
	Fe^{2+}	0,98(7)	2,4(1)	1,1(2)		24,4(4)
PJ.2015.19	Fe^{3+}	0,30(4)	0,8(2)	0,9(1)		51,2(9)
	Fe^{3+}	0,38(1)	0,56(1)	0,29(4)		48,8(9)
PJ.2015.20	Hematita	0,38(2)	-0,19(3)	0,56(4)*	49,1(2)	20,2(3)
	Hematita	0,42(2)	-0,22(4)	0,56(4)*	46,2(2)	17,5(3)
	Fe^{3+}	0,37(4)	0,55(1)	0,32(3)		31,4(9)
	Fe^{3+}	0,32(2)	0,9(1)	1,04(7)		30,9(9)
PJ.2015.22	Hematita	0,38(1)	-0,21(5)	0,45(1)	48,9(1)	25(1)
	Hematita	0,37(1)	-0,20(3)	0,83(6)	45,5(2)	36(1)
	Fe^{3+}	0,37(1)	0,57(1)	0,36(1)		39(1)

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.

típicos de Fe^{3+} para os pigmentos cinza (PJ.2015.08) e vermelho (PJ.2015.20 e PJ.2015.22). O espectro da amostra PJ.2015.08 também apresenta um duplete característico de Fe^{2+} .

Alguns campos magnéticos hiperfinos relativamente baixos para a hematita sugerem que frações desse óxido de ferro têm pequenos tamanhos de partículas, característica provavelmente também relacionada à substituição isomórfica do ferro por outros cátions na estrutura cristalina. O espectro Mössbauer para o pigmento amarelo (PJ.2015.19) mostrou apenas dois dupletos de Fe^{3+} , atribuíveis a espécies superparamagnéticas, muito provavelmente incluindo goethita (αFeOOH), de pequenos tamanhos de partículas, ou a ferro paramagnético na estrutura cristalina de aluminossilicatos.

A análise das fases cristalinas por DRX (Fig. 3) evidenciou reflexões características de quartzo (SiO_2 ; ficha JCPDS # 46-1045), muscovita ($\text{KAl}_2\text{Si}_3\text{AlO}_{10}(\text{OH})_2$; ficha # 7-25), caulinita ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$; ficha # 29-1488), hematita (ficha # 33-664), rutilo (TiO_2 ; ficha # 21-1276) e anatásio (TiO_2 ; ficha # 21-1272) para o pigmento cinza (PJ.2015.08); quartzo, caulinita, rutilo, albita ($(\text{Na}, \text{Ca})\text{Al}(\text{Si}, \text{Al})_3\text{O}_8$; ficha # 41-1480) e illita ($(\text{K}, \text{H}_3\text{O})\text{Al}_2\text{Si}_3\text{AlO}_{10}(\text{OH})_2$; ficha # 26-

911) para o pigmento amarelo (PJ.2015.19); quartzo e caulinita para o pigmento vermelho (PJ.2015.20).

Considerando os resultados preliminares aqui apresentados, relativos aos pigmentos minerais coletados das jazidas do entorno do sítio Pedra do Cantagalo I, e os dados previamente obtidos, sobre a composição dos ocre avermelhados e amarelados coletados nos sedimentos superficiais e na estratigrafia do mesmo sítio arqueológico, e assumindo que os ocre avermelhados e amarelados encontrados no sítio pré-histórico foram obtidos a partir dos pigmentos minerais das jazidas existentes no entorno desse abrigo arenítico; verifica-se que foi promovido um enriquecimento significativo dos materiais precursores, em termos dos óxidos de ferro, tendo em conta que Cavalcante *et al.* (2017) encontraram uma proporção de ferro de ~60 a ~68 massa% (composição expressa como Fe_2O_3) nos ocre avermelhados coletados desse mesmo sítio arqueológico, comparativamente aos ~19-21 massa% nos pigmentos coletados diretamente das jazidas (Tabela 1). Em alguns casos, a proporção de ferro (expressa como Fe_2O_3) encontrada nos ocre avermelhados da Pedra do Cantagalo I foi de ~72 massa% (Cavalcante *et al.* 2014). A proporção de ferro nos ocre amarelados, também expressa como Fe_2O_3 , foi de ~34 massa% (Cavalcante *et*

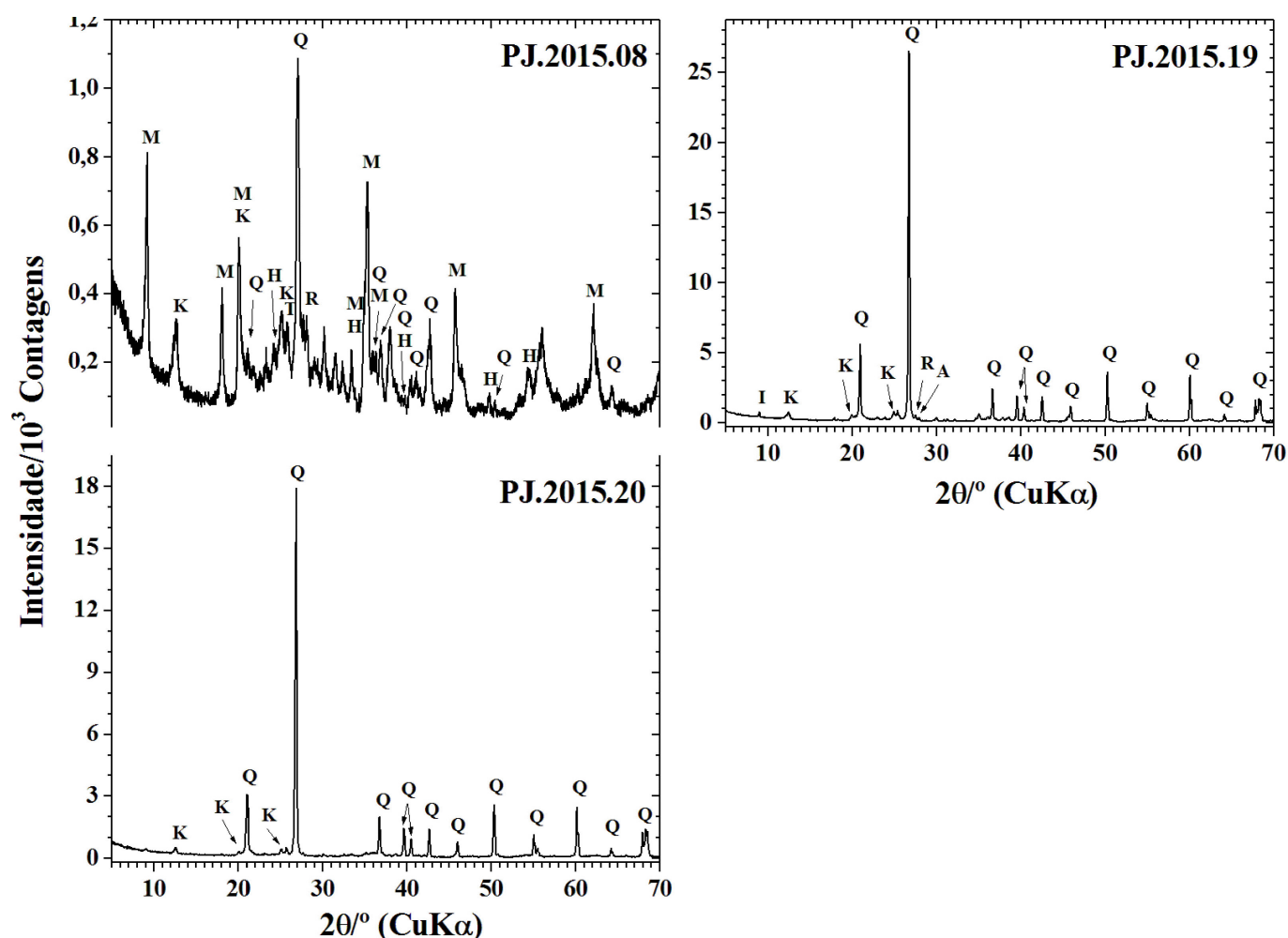


Figura 3. Padrões de DRX para as amostras PJ.2015.08, PJ.2015.19 e PJ.2015.20. Q = quartzo, K = caulinita, M = muscovita, I = ilita, A = albita, R = rutilo, T = anatásio, H = hematita.

al. 2017) contra ~12 massa% nos pigmentos correspondentes coletados diretamente das jazidas (Tabela 1).

Teores de ferro, expressos como Fe_2O_3 , em ocres avermelhados coletados de outros sítios arqueológicos do Piauí têm sido reportados com valores muito próximos dos que foram encontrados para os ocres correspondentes da Pedra do Cantagalo I, como na Toca do Boqueirão do Sítio da Pedra Furada, no Parque Nacional Serra da Capivara, com ~52 massa% (Lage *et al.* 2016), e na Toca do Alto da Serra do Capim, situada no Parque Nacional Serra das Confusões, com ~71 massa% (Cavalcante 2012).

CONSIDERAÇÕES FINAIS

A análise químico-mineralógica de pigmentos minerais de jazidas existentes no entorno do sítio arqueológico Pedra do Cantagalo I revelou que a proporção de ferro nesses materiais, expressa na forma de Fe_2O_3 , é de

~15 massa% no pigmento cinza, de ~12 massa% no amarelo e de ~19 a ~21 massa% no pigmento vermelho.

- O pigmento cinza contém quartzo, muscovita, caulinita, hematita, rutilo e anatásio.
- O pigmento amarelo contém quartzo, caulinita, rutilo, albita e ilita. Dados Mössbauer sugerem que o Fe^{3+} presente neste material pigmentante pode ser atribuído a espécies superparamagnéticas, muito provavelmente incluindo goethita com pequenos tamanhos de partículas, ou a ferro paramagnético na estrutura cristalina de aluminossilicatos.
- O pigmento vermelho contém hematita, quartzo e caulinita. Alguns campos magnéticos hiperfinos relativamente baixos para a hematita sugerem que frações desse óxido de ferro têm pequenos tamanhos de partículas, aspecto provavelmente relacionado à substituição isomórfica do ferro por outros cátions na estrutura cristalina.

O conjunto geral de dados obtidos neste trabalho para os pigmentos minerais avermelhados e amarela-

dos das jazidas do entorno da Pedra do Cantagalo I, confrontado com os dados prévios obtidos sobre a composição dos ocre de cores correspondentes coletados desse sítio arqueológico, indicam que os materiais pigmentantes das jazidas foram submetidos a um processo de preparação que resultou no enriquecimento significativo em termos dos óxidos de ferro presentes nos pigmentos.

A formulação de um modelo para explicar o processo de preparação dos ocre encontrados no sítio arqueológico Pedra do Cantagalo I, a partir dos pigmentos minerais das jazidas existentes em suas imediações, está em consideração por nosso Grupo de Pesquisa.

Agradecimentos

Ao CNPq (processo # 305755/2013-7), FINEP, UFPI e FAPEMIG (# CEX - PPM-00412-15) pelo financiamento do trabalho. HKSBS é bolsista de mestrado/CAPES na UFPI. JDF é bolsista PVNS/CAPES na UFVJM. A Luiz Carlos da Silva (CDTN) pelas medidas de EDXRF, Abraão JS Viana (UFVJM) pelas medidas de CHN, e ao LMMA-UFVJM (FAPEMIG: CEX-112-10, SECTES/MG e RQ-MG (FAPEMIG: CEX-RED-00010-14)) pelas medidas de DRX.

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.¹
- CAVALCANTE, L. C. D., A. A. RODRIGUES. 2010. Arte rupestre e problemas de conservação da Pedra do Cantagalo I. *International Journal of South American Archaeology* 7: 15-21.
- 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: 45-60.²
- CAVALCANTE, L. C. D., H. K. S. B. SILVA, J. D. FABRIS, J. D. ARDISSON. 2017. Red and yellow ochres from the archaeological site Pedra do Cantagalo I, in Piripiri, Piauí, Brazil. *Hyperfine Interactions* 238/1: 1-7.³
- JCPDS-JOINT COMMITTEE ON POWDER DIFFRACTION STANDARDS. 1980. *Mineral Powder diffraction files data book*. Pennsylvania: Swarthmore.
- 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* 61/1-2: 233-241.⁴
- 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* 60/5: 1179-1188.⁵

¹ <http://www.bibliotecadigital.ufmg.br/dspace/handle/1843/SFSA-8U6R88>.

² <http://www.laiesken.net/arqueologia/archivo/2014/23/3>.

³ <http://doi.org/10.1007/s10751-017-1402-1>.

⁴ <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1386142504001994>.

⁵ <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1386142503003767>.