© ARQUEOLOGÍA IBEROAMERICANA 50 (2022): 5-14. ISSN 1989-4104. https://laiesken.net/arqueologia/.

RESEARCH ARTICLE

ANÁLISE ARQUEOMÉTRICA DE EFLORESCÊNCIAS SALINAS DO SÍTIO ARQUEOLÓGICO PEDRA DO CANTAGALO I, BRASIL

Archaeometric Analysis of Saline Efflorescences from the Pedra do Cantagalo I Archaeological Site, Brazil

Luis Carlos Duarte Cavalcante

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

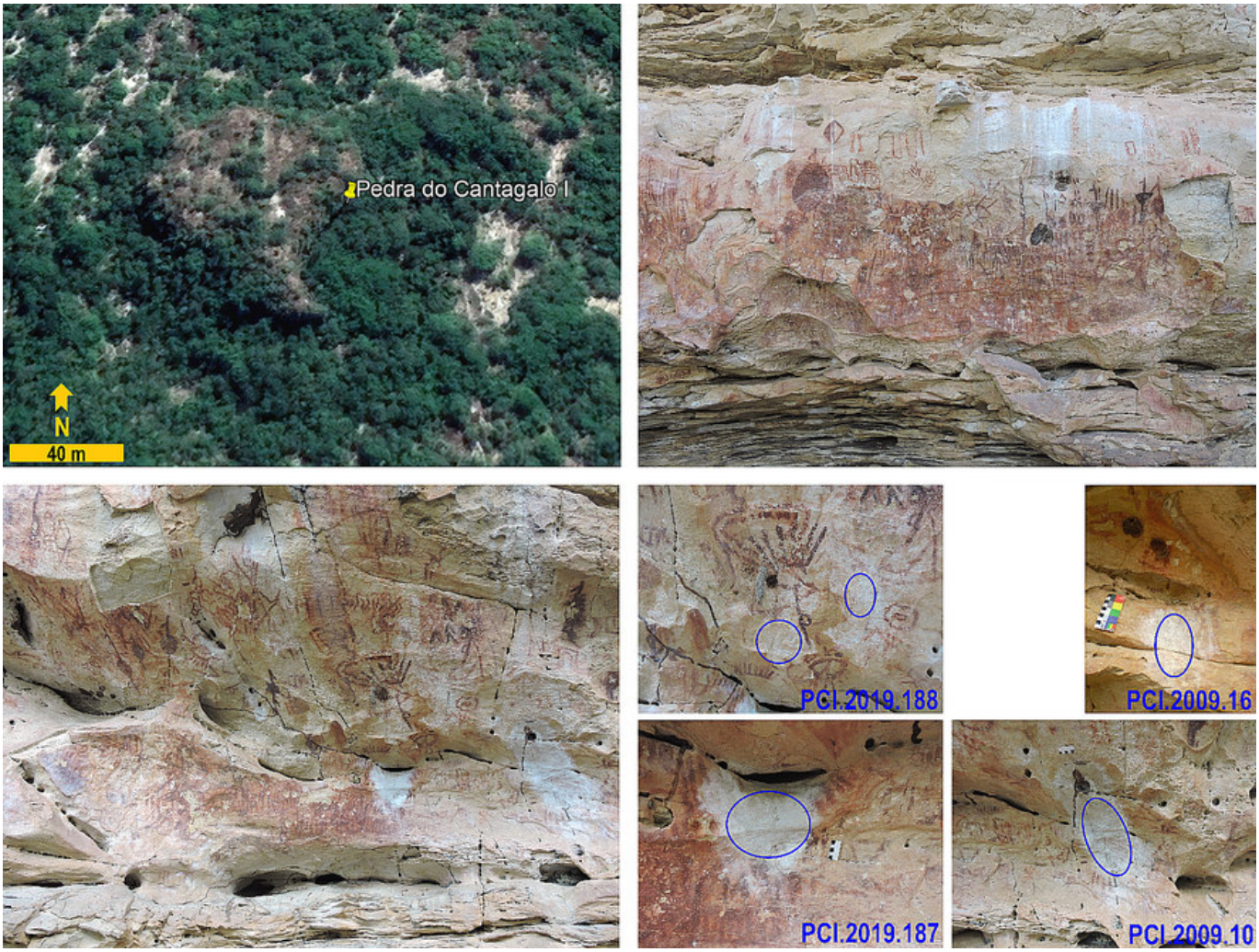

Figura 1. Imagem de satélite mostrando a Pedra do Cantagalo e a vegetação de seu entorno, detalhes das pinturas rupestres do sítio arqueológico Pedra do Cantagalo I e dos pontos de coleta das amostras de eflorescências salinas.

Recibido: 8-6-2022. Aceptado: 21-6-2022. Publicado: 4-7-2022.

Edited & Published by Pascual Izquierdo-Egea. Arqueol. Iberoam. Open Access Journal.
License CC BY 3.0 ES. https://n2t.net/ark:/49934/274. http://purl.org/aia/5002.

***RESUMO**. O sítio arqueológico Pedra do Cantagalo I é um abrigo sob-rocha arenítica localizado na área rural do município de Piripiri, Piauí, Brasil, cujas saliências e reentrâncias estão decoradas com mais de 1950 pinturas rupestres representando figuras abstratas, propulsores de dardos, carimbos de mãos humanas, antropomorfos e zoomorfos realizados em padrões policromáticos. Além da elevada densidade de inscrições pré-históricas e da policromia, esse sítio também se destaca pela recorrência dos motivos pintados e pela sobreposição deles entre si. Nos sedimentos foram evidenciados fragmentos cerâmicos, líticos e pigmentos minerais de diversas cores. Neste trabalho amostras de eflorescências salinas foram analisadas por fluorescência de raios X por dispersão de energia (EDXRF), difratometria de raios X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de energia dispersiva (EDS). As medidas experimentais por DRX mostraram a ocorrência de quartzo, SiO_2, alunita, $KAl_3(SO_4)_2(OH)_6$, gipsita, $CaSO_4{\cdot}2H_2O$, e taranaquita, $(K, NH_4)Al_3(PO_4)_3(OH){\cdot}9H_2O$. Espectros EDS sugerem a ocorrência de carbonato de cálcio e fosfato de magnésio. A análise das eflorescências salinas é importante, não apenas de um ponto de vista químico-mineralógico, mas também da arte rupestre e do suporte rochoso que estão em processo acelerado de degradação.*

***PALAVRAS-CHAVE**. Conservação de arte rupestre; eflorescência salina; arqueometria.*

***ABSTRACT**. The Pedra do Cantagalo I archaeological site is a sandstone shelter located in the rural area of the municipality of Piripiri, Piauí, Brazil, decorated with more than 1,950 rock paintings representing abstract figures, spear throwers, human handprints, anthropomorphs and zoomorphs in polychromatic patterns. In addition to the high density of prehistoric inscriptions and the polychromy, this site also stands out for the recurrence of painted motifs and their overlapping among each other. Ceramic and lithic fragments and mineral pigments of various colors were found in the sediments. Samples of saline efflorescences were analyzed by energy dispersive X-ray fluorescence (EDXRF), X-ray diffractometry (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and energy dispersive spectroscopy (EDS). The experimental XRD measurements showed the occurrence of quartz, SiO_2, alunite, $KAl_3(SO_4)_2(OH)_6$, gypsum, $CaSO_4{\cdot}2H_2O$, and taranaquite, $(K, NH_4)Al_3(PO_4)_3(OH){\cdot}9H_2O$. EDS spectra suggest the occurrence of calcium carbonate and magnesium phosphate. The analysis of the saline efflorescences is important, not only from a chemical-mineralogical point of view, but also of the rock art and rock support which are in an accelerated process of degradation.*

***KEYWORDS**. Rock art conservation; saline efflorescence; archaeometry.*

INTRODUÇÃO

As pesquisas, especialmente desenvolvidas desde as últimas três décadas do século XX, revelaram um rico acervo de sítios arqueológicos existentes ao longo de todo o Nordeste brasileiro, notadamente em algumas áreas que, pelas suas condições ecológicas especiais, apresentam uma maior densidade de sítios com vestígios diversificados de atividades humanas antigas (Martin 2008). Com o passar do tempo e o desenvolvimento de um número maior de trabalhos, parte dessas áreas com concentração de sítios foi transformada em parques nacionais, a exemplo da Serra da Capivara (Guidon *et al.* 2009; Guidon 2007; Pessis 2003), da Serra das Confusões (Martin e Guidon 2010; Martin 2008) e de Sete Cidades (Martin 2008), no Piauí, e do Vale do Catimbau (Martin 2008), em Pernambuco. Um número expressivo de sítios arqueológicos também é conhecido nas áreas do Seridó (Pessis e Martin 2020), no Rio Grande do Norte, e em Xingó (Martin 2008), em Sergipe, além de diversos pontos do Estado da Bahia (Etchevarne 2007).

Inegavelmente, o apelo visual põe os sítios de arte rupestre em um local de destaque nesse acervo de sítios arqueológicos, notoriamente pelo conjunto de sensações que provocam nos seres humanos (Etchevarne 2007; Pessis 2003). Contudo, diversos problemas de conservação, tanto de origem natural quanto antrópica, influenciam diretamente a manutenção da integridade e mesmo o tempo de existência desses vestígios de atividade humana (Cavalcante 2015; Lage 2007). Destaca-se aqui as eflorescências salinas, substâncias mais comumente esbranquiçadas, que se formam ao longo do tempo, podendo dificultar a visualização de pinturas e gravuras rupestres, ou até mesmo torná-las completamente invisíveis, em casos extremos (Santos *et al.* 2019; Lage 2007).

Os filmes de eflorescências salinas, com menor ou maior espessura, se formam pela migração de sais solúveis existentes no interior da rocha matriz que serve de

suporte às pinturas e gravuras rupestres (Santos *et al.* 2019; Cavalcante *et al.* 2015; Lage 2007). A migração salina ocorre sobretudo em decorrência das grandes amplitudes térmicas e de pressão que atuam no interior da rocha. Ao atingir a superfície rochosa, ou alguma fissura ou cavidade imediatamente anterior à superfície, os sais cristalizam, pela mudança brusca de temperatura e pressão, formando os filmes salinos (Cavalcante *et al.* 2015). Desafortunadamente, no caso dos painéis pictóricos, a formação da película salina influencia diretamente na visualização dos padrões cromáticos originais das pinturas rupestres.

Outra forma muito frequente pela qual as eflorescências salinas têm origem é a partir do escoamento de água, quando esta tem sais solúveis, ou quando carreia sais insolúveis, pois, ao evaporar, ocorre a deposição dos compostos salinos, ficando marcado o trajeto de escoamento da água (Cavalcante *et al.* 2015; Lage 2007).

Uma terceira fonte de origem dos filmes salinos é como um produto de degradação do metabolismo de microrganismos (Faria *et al.* 2011).

Quando a migração salina ou o escoamento da água com sais ocorre em superfícies rochosas sem a presença de arte rupestre, o problema é menos dramático, contudo, quando isso se dá em pontos com gravuras e especialmente com pinturas rupestres, este problema torna-se muito sério, podendo tornar os vestígios pictóricos parcial ou completamente invisíveis, conforme mencionado (Cavalcante *et al.* 2014).

Pela gravidade dos problemas que causam nos sítios de arte rupestre, um esforço tem sido empreendido, no Brasil, com a finalidade de identificar a composição químico-mineralógica desses compostos salinos (Cavalcante 2018; Farias Filho *et al.* 2017; Cavalcante *et al.* 2015, 2018; Faria *et al.* 2011).

Neste trabalho, o objetivo foi realizar a análise arqueométrica de eflorescências salinas do sítio arqueológico Pedra do Cantagalo I, um imponente abrigo arenítico localizado na área rural do município de Piripiri, no norte do Piauí, Brasil.

O sítio arqueológico Pedra do Cantagalo I

Um majestoso bloco arenítico, conhecido localmente como Pedra do Cantagalo, ergue-se no fundo do baixo vale do riacho Corrente, no povoado Jardim, área rural do município de Piripiri, no norte do Piauí, Brasil. O sítio arqueológico Pedra do Cantagalo I (Figura 1) encontra-se na sinuosa face leste desse grande bloco rochoso, estruturalmente compondo um abrigo esculpido naturalmente por erosão diferencial, em cujas paredes e reentrâncias existem mais de 1950 pinturas rupestres, em geral com feições abstratas, frequentemente com morfologia geometrizada, além das quais é possível distinguir propulsores de lanças, carimbos de mãos e figuras zoomorfas e antropomorfas, nas cores preta, amarela, cinza, branca, rosa, vinho, alaranjada e, majoritariamente, em diferentes tonalidades da cor vermelha (Cavalcante e Rodrigues 2010). Os painéis pictóricos exibem frequente recorrência dos motivos pintados, bem como sobreposição de figuras e de manchas de tinta sem contorno definido (Cavalcante e Rodrigues 2010).

Tanto nas paredes do abrigo quanto no piso e em algumas plataformas rochosas há ainda diversas gravuras rupestres, algumas das quais estão pintadas. No piso rochoso e nas plataformas areníticas também existem dezenas de pilões ou almofarizes, presumidamente utilizados na preparação dos materiais pictóricos para a confecção das pinturas rupestres, na maceração de ervas para fins medicinais ou na preparação de alimentos (Cavalcante *et al.* 2014).

Prospecções em superfície mostraram a ocorrência de materiais líticos, fragmentos cerâmicos e vestígios de pigmentos minerais, os quais revelaram-se em maior abundância em subsuperfície (Silva *et al.* 2019).

Escavações iniciais mostraram uma cronologia, por enquanto, de 1180 ± 30 anos antes do presente (Beta-420913; calibração com 95% de probabilidade: 1070 a 960 anos cal. BP), idade estendível aos vestígios líticos, cerâmicos e aos materiais pictóricos (Cavalcante *et al.* 2017). Líticos e pigmentos minerais de diversas cores foram encontrados em níveis inferiores ao datado, indicando que as atividades pictóricas e os usos dos líticos tiveram início em tempos mais recuados no abrigo Pedra do Cantagalo I.

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Quatro amostras de eflorescências salinas brancas foram coletadas dos painéis pictóricos do sítio arqueológico Pedra do Cantagalo I, sendo duas em outubro de 2009 (PCI.2009.09 e PCI.2009.10) e duas em abril de 2019 (PCI.2019.187 e PCI.2019.188), seguindo o protocolo de amostragem, acondicionamento e etiquetagem descrito em Cavalcante (2018).

A determinação da composição química elementar das amostras foi realizada por fluorescência de raios X por dispersão de energia (EDXRF) usando um espec-

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%		
	PCI.2009.10	PCI.2019.187	PCI.2019.188
SiO_2	13,3(2)	60,81(8)	74,5(4)
Al_2O_3	26,2(9)	14,70(8)	16,3(6)
P_2O_5	44,4(2)	7,86(3)	2,27(1)
Fe_2O_3	5,176(7)	0,278(2)	0,248(1)
SO_3	4,17(1)	10,30(2)	4,80(4)
K_2O	4,72(1)	2,293(9)	1,032(8)
CaO	0,906(7)	2,083(8)	0,504(5)
TiO_2	0,692(6)	0,676(5)	0,238(3)
ZrO_2	0,135(1)	0,006(1)	0,040(1)
MnO	0,038(1)	0,018(1)	0,017(1)
Cl		0,958(9)	
BaO	0,21(1)		0,050(7)
ZnO	0,013(1)	0,006(1)	0,005(1)
SrO	0,004(1)		0,003(1)
Tm_2O_3	0,038(4)		
Y_2O_3	0,004(1)		
HfO_2		0,021(1)	

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

trômetro *Shimadzu* EDX-720, sob vácuo de 40 Pa e colimadores de 3 mm ou de 5 mm, dependendo da quantidade de material.

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 4 a 65° (2θ), com velocidade de 1° (2θ) min^{-1}. O silício foi utilizado como padrão externo.

A micromorfologia das amostras foi examinada por microscopia eletrônica de varredura (MEV), usando um equipamento JEOL, modelo JSM-840A, operando com tensão de 15 kV e corrente de 60 pA. Previamente as amostras foram metalizadas com ouro.

A microanálise química por espectroscopia de energia dispersiva (EDS) foi realizada com um equipamento JEOL, modelo JXA-8900RL, operando com energia de 15,0 keV, potencial de aceleração de 15,0 kV e corrente de feixe de 12 nA.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A composição química elementar de três 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 por minerais contendo silício, fósforo, alumínio, enxofre, potássio, cálcio e titânio (Tabela 1). A proporção de ferro na amostra PCI.2009.10, 5,176(7) massa%, é fortemente sugestiva de que essa eflorescência salina está sobrepondo uma pintura rupestre com tinta contendo espé-

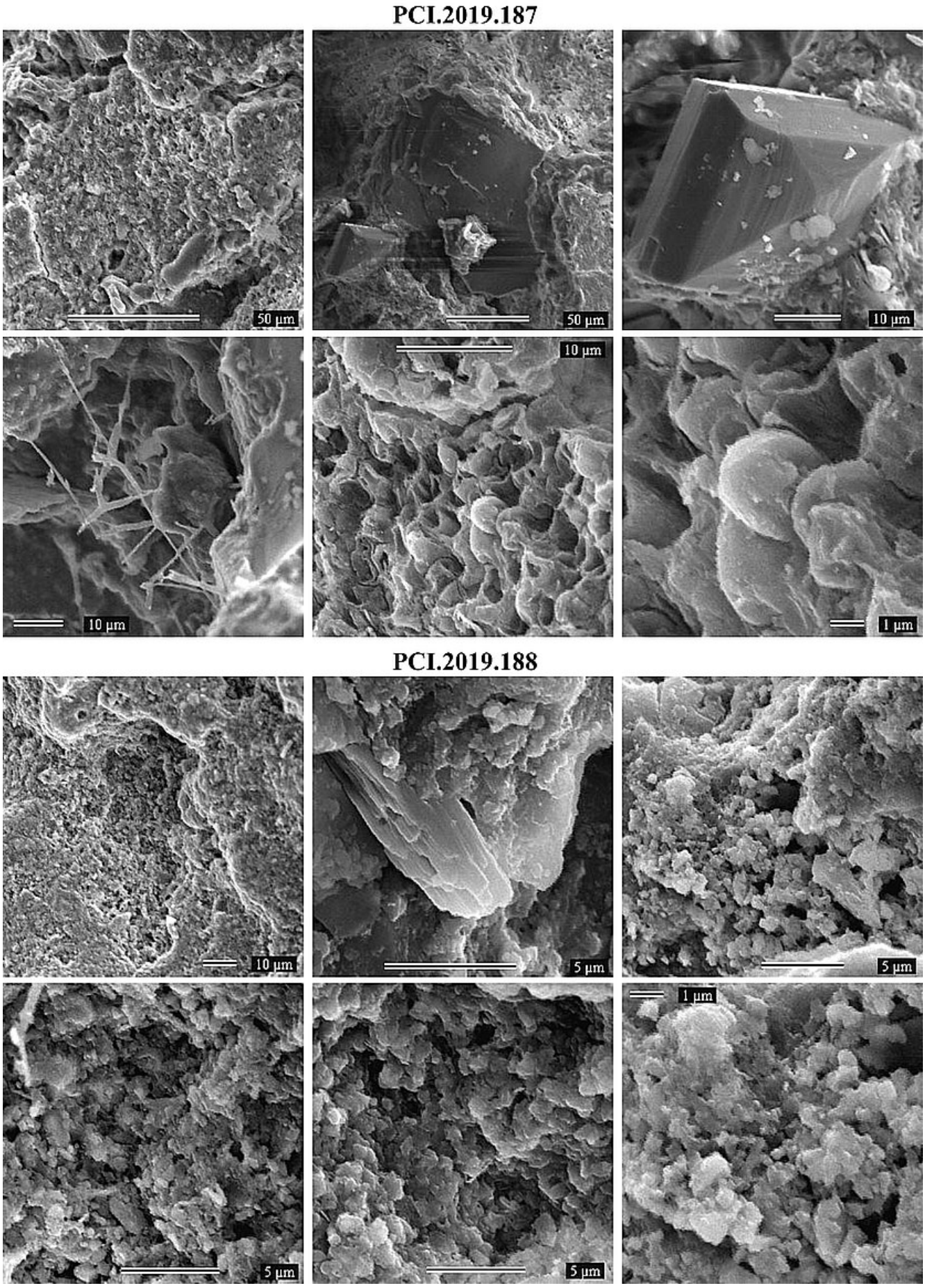

Figura 2. Micrografias de MEV das amostras PCI.2019.187 e PCI.2019.188.

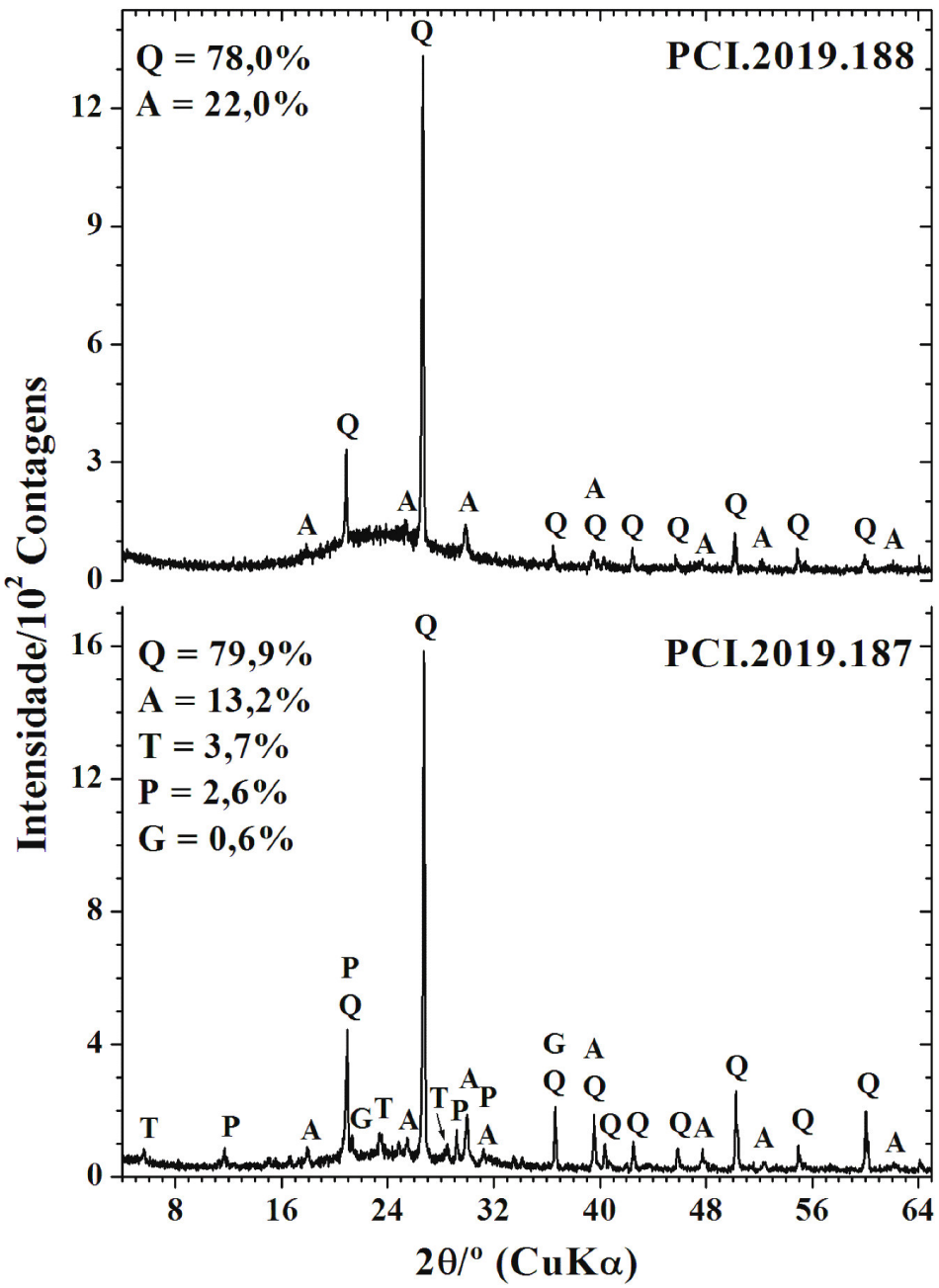

Figura 3. Padrões de DRX para PCI.2019.187 e PCI.2019.188.
Q = quartzo, A = alunita, T = taranaquita, P = gipsita, G = goethita.

cies ferruginosas, pois a ocorrência desse metal em filmes salinos esbranquiçados não é esperada, e a rocha matriz do abrigo Pedra do Cantagalo I contém somente 0,160(1) massa% de ferro em sua constituição (conforme reportado por Cavalcante *et al.* 2014). Portanto, o teor de ferro na PCI.2009.10 é 3135% maior do que a proporção correspondente encontrada no suporte arenítico das pinturas.

Micrografias de MEV obtidas para duas amostras dos compostos salinos revelam uma micromorfologia variada, com grãos aglomerados e em geral compactados (Figura 2). As partículas desses materiais exibem morfologia mais comumente em placas lamelares e com feições quase esféricas, embora alguns cristais apresentem estrutura mais regular e com linhas de crescimento mais nitidamente estabelecidas, como pode ser observado na PCI.2019.187.

Os padrões difratométricos obtidos para as amostras PCI.2019.187 e PCI.2019.188 (Figura 3) revelam reflexões de Bragg características dos minerais quartzo, SiO_2 (JCPDS 46-1045), alunita, $KAl_3(SO_4)_2(OH)_6$ (JCPDS 98-64), taranaquita, $(K, NH_4)Al_3(PO_4)_3(OH)\cdot 9H_2O$ (JCPDS 57-628) e gipsita, $CaSO_4\cdot 2H_2O$ (JCPDS 33-311).

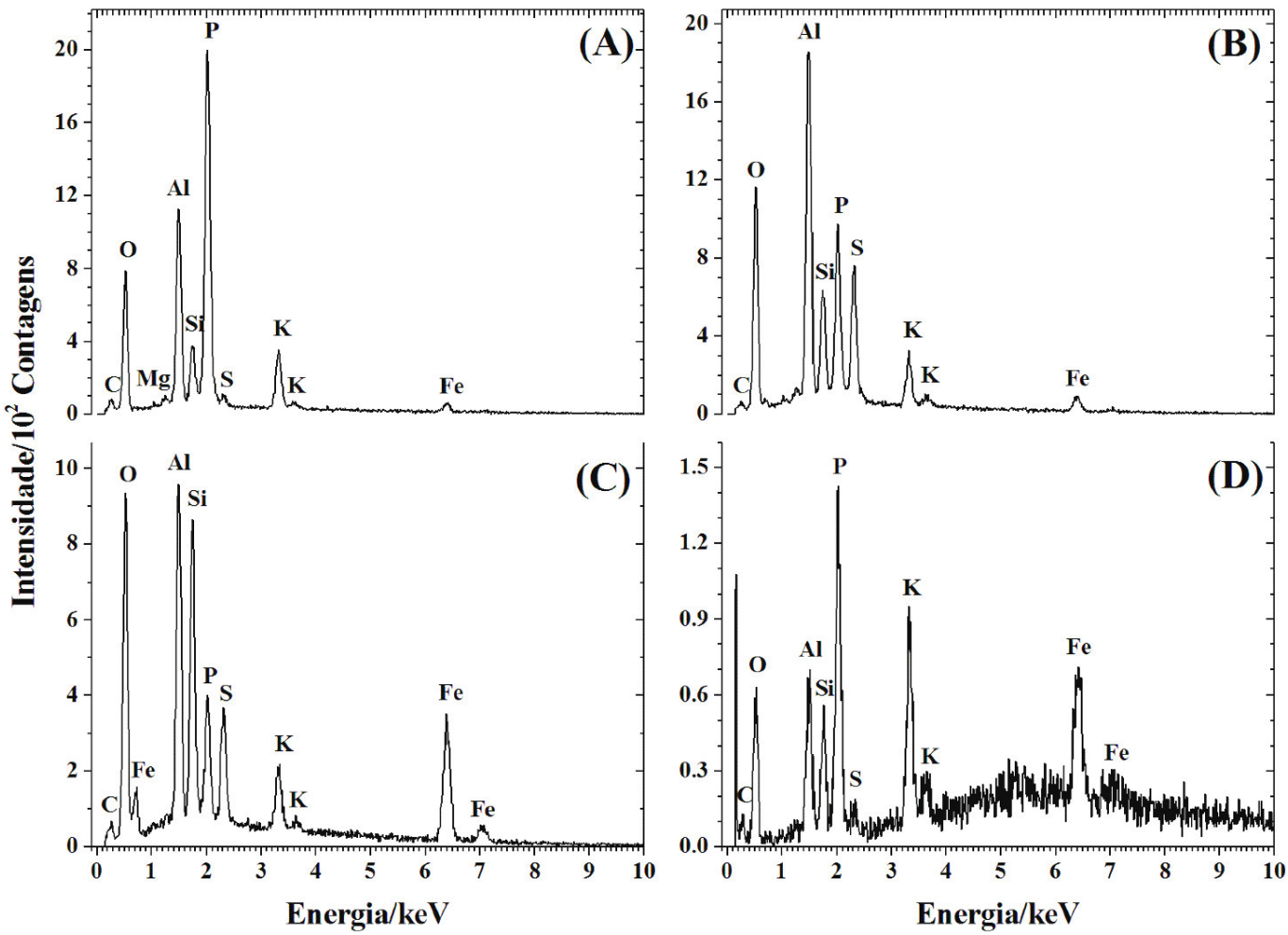

Figura 4. Espectros EDS obtidos na sondagem de diferentes pontos ou microáreas da amostra PCI.2009.10.

O perfil difratométrico da amostra PCI.2019.188 revela um filme salino relativamente menos complexo e com menos reflexões de Bragg, porém com uma deformação na linha de base, indicando que uma pequena fração do material tem baixa cristalinidade.

Em termos das fases minerais cristalinas, a similaridade entre as amostras PCI.2019.187 e PCI.2019.188 se dá pela ocorrência comum de quartzo e alunita.

As fases minerais das eflorescências salinas da Pedra do Cantagalo I 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 na Pedra do Atlas (município de Piripiri, Piauí; Cavalcante 2018); alunita, na Pedra do Castelo (Cavalcante *et al.* 2015) e na Pedra do Atlas (Cavalcante 2018); taranaquita, na Pedra do Castelo (Cavalcante *et al.* 2015); e gipsita, na Pedra do Atlas (Cavalcante 2018) e na Toca Exú do Jurubeba (Parque Nacional Serra da Capivara, Piauí; Farias Filho *et al.* 2017).

Espectros EDS obtidos para as eflorescências salinas (Figuras 4, 5 e 6), pela vantagem microanalítica dessa técnica espectroscópica, sugerem ainda a ocorrência de fosfato de magnésio (Figura 5A) e carbonato de cálcio (Figura 5B e C), minerais não detectados nas medidas de DRX, indicando que essas eflorescências podem ter uma natureza muito heterogênea e com alta complexidade.

Essa característica da ocorrência de três ou mais fases minerais em uma mesma amostra de eflorescência salina, como é o caso da PCI.2019.187, já foi relatado em eflorescências salinas de outros sítios arqueológicos da região, como da Pedra do Atlas (Cavalcante 2018), da Pedra do Castelo (Cavalcante *et al.* 2015) e da Toca do Estevo III (região do Parque Nacional Serra da Capivara, Piauí; Cavalcante *et al.* 2018).

Os sinais intensos do ferro nos espectros EDS das amostras PCI.2009.10 (Figura 4) e PCI.2019.188 (Figura 6), além das reflexões difratométricas residuais da goethita, FeOOH (JCPDS 29-713), na PCI.2019.187

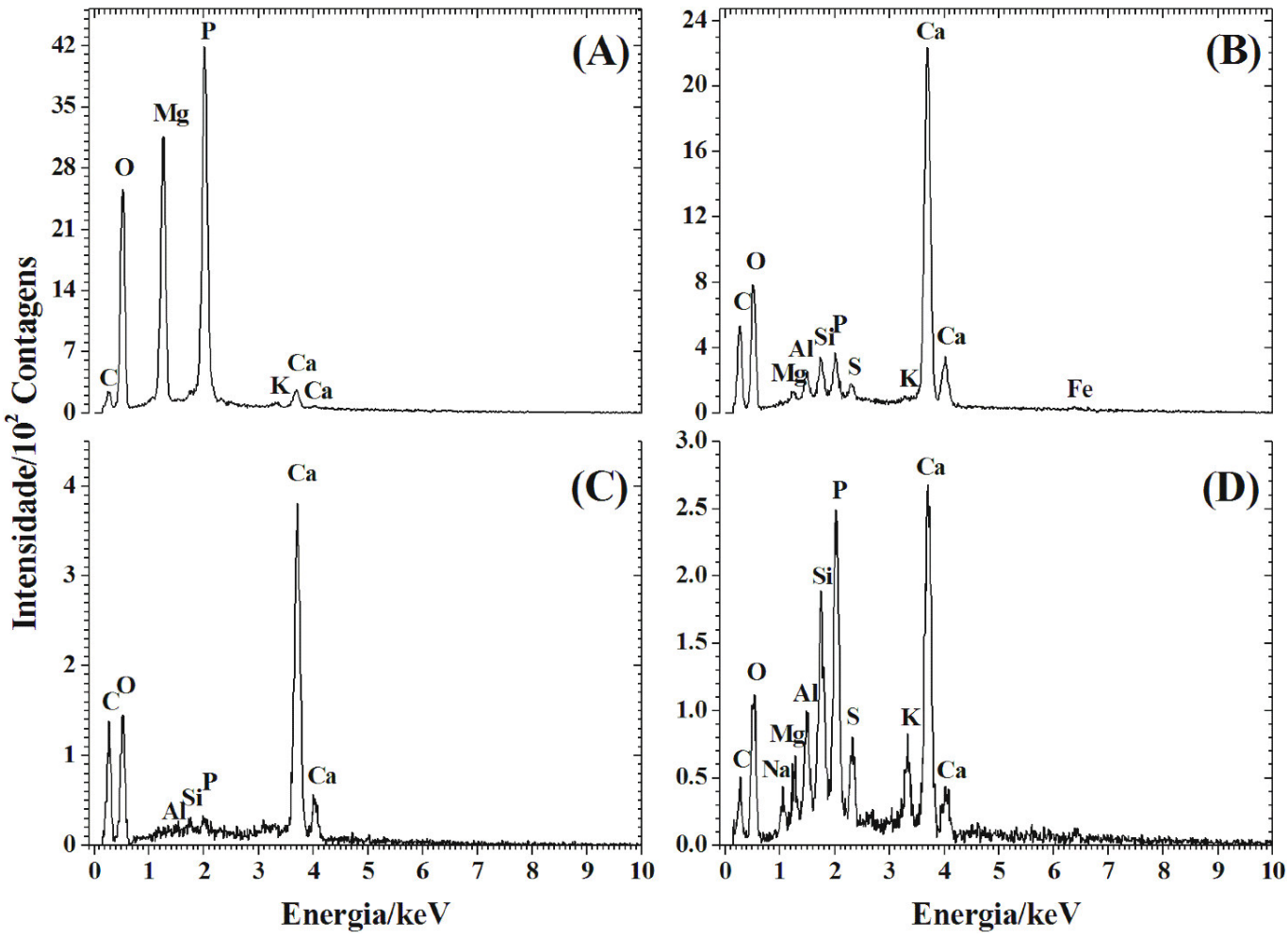

Figura 5. Espectros EDS obtidos na sondagem de diferentes pontos ou microáreas da amostra PCI.2009.16.

(Figura 3), juntam-se aos dados de composição química obtidos por EDXRF para reforçar as evidências experimentais de que parte dos filmes das eflorescências salinas do sítio arqueológico Pedra do Cantagalo I está sobrepondo pinturas rupestres realizadas com tinta contendo espécies ferruginosas em sua composição.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

O conhecimento da natureza químico-mineralógica de eflorescências salinas de sítios arqueológicos é um aspecto importante para a ciência da conservação, tendo em vista que esses compostos estão entre os mais graves problemas de degradação, influenciando diretamente no perfil da integridade de sítios de arte rupestre pré-histórica.

Idealmente, nenhuma intervenção de conservação deverá 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 produzir resultados desastrosos. Assim sendo, tanto os filmes pictóricos, quanto as eflorescências salinas e os biodepósitos precisam ser rigorosamente examinados e analisados.

A estratégia experimental adotada neste trabalho mostrou-se eficiente para gerar um conhecimento consistente sobre as eflorescências salinas que agridem o sítio arqueológico Pedra do Cantagalo I, em que cada técnica analítica utilizada possibilitou a obtenção de dados específicos sobre os materiais investigados.

As observações visuais das eflorescências salinas existentes nesse abrigo pré-histórico revelaram origem tanto por migração do interior do arenito quanto por escoamento e as análises arqueométricas não mostraram indícios de produtos de degradação gerados pelo metabolismo de microrganismos.

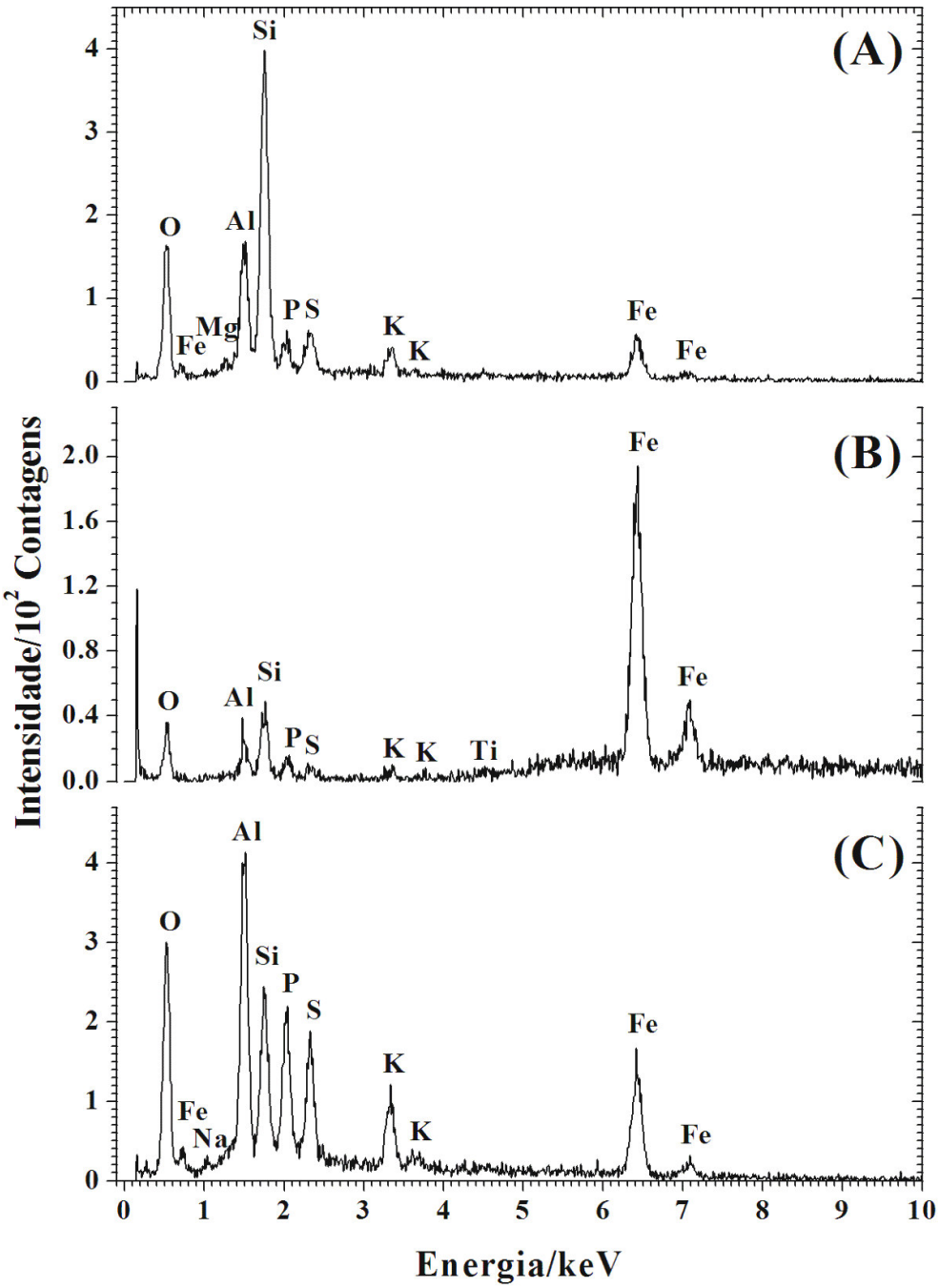

Figura 6. Espectros EDS obtidos na sondagem de diferentes pontos ou microáreas da amostra PCI.2019.188.

Por outro lado, os compostos identificados nas medidas experimentais aqui realizadas já foram encontrados em outros sítios de arte rupestre da região e não são de fácil remoção.

Agradecimentos

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pela bolsa de Produtividade em Pesquisa (processo 315709/2020-0); aos Srs. L. C. Silva e J. B. S. Barbosa (CDTN), A. M. S. Penna e L. R. A. Garcia (UFMG) pelas medidas de EDXRF, DRX, MEV e EDS, respectivamente.

REFERÊNCIAS

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

Cavalcante, L. C. D. 2018. Caracterização químico-mineralógica de eflorescências salinas do sítio arqueológico Pedra do Atlas. *Arqueología Iberoamericana* 38: 55-60. <http://purl.org/aia/3807>.

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. *et alii*. 2014. Pedra do Cantagalo I: uma síntese das pesquisas arqueológicas. *Arqueología Iberoamericana* 23: 45-60. <http://purl.org/aia/233>.

Cavalcante, L. C. D. *et alii*. 2015. Eflorescências salinas do sítio de arte rupestre Pedra do Castelo, Piauí, Brasil. *Clio Arqueológica* 30, 1: 120-142.

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, 1: 1-7.

Cavalcante, L. C. D. *et alii*. 2018. Archaeometric analysis of prehistoric rupestrian paintings from the Toca do Estevo III site, Piauí, Brazil. *Journal of Archaeological Science: Reports* 18: 798-803.

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

Faria, D. L. A. *et alii*. 2011. Análise de pinturas rupestres do Abrigo do Janelão (Minas Gerais) por microscopia Raman. *Química Nova* 34, 8: 1358-1364.

Farias Filho, B. B. *et alii*. 2017. Estudo químico de eflorescencias salinas do sítio arqueológico Toca Exú do Jurubeba do Parque Nacional Serra da Capivara, Piauí, Brasil. *Química Nova* 40, 9: 983-988.

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.; A. M. Pessis; G. Martin. 2009. Pesquisas arqueológicas na região do Parque Nacional Serra da Capivara e seu entorno (Piauí, 1998-2008). *Fumdhamentos* 8: 1-61.

Lage, M. C. S. M. 2007. A conservação de sítios de arte rupestre. *Revista do Patrimônio Histórico e Artístico Nacional* 33: 94-107.

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

Martin, G.; N. Guidon. 2010. A onça e as orantes: uma revisão das classificações tradicionais dos registros rupestres do NE do Brasil. *Clio Arqueológica* 25, 1: 11-30.

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

Pessis, A. M.; G. Martin. 2020. As pinturas rupestres da Tradição Nordeste na região do Seridó, RN, no contexto da arte rupestre brasileira. *Clio Arqueológica* 35, 3: 18-59.

Santos, I. F. S. *et alii*. 2019. Aspectos químicos na investigação de alguns tipos de eflorescências em bens culturais. *Química Nova* 42, 9: 1056-1065.

Silva, H. K. S. B. *et alii*. 2019. Análise químico-mineralógica de ocres e a busca por correlações arqueológicas com os pigmentos de pinturas rupestres do sítio Pedra do Cantagalo I. *Clio Arqueológica* 34, 1: 126-162.