

COMPOSIÇÃO QUÍMICA E MINERALÓGICA DE PIGMENTOS MINERAIS ENCONTRADOS NO SÍTIO ARQUEOLÓGICO PEDRA DO DICIONÁRIO

Gilciane Lima do Nascimento, Luis Carlos Duarte Cavalcante

Universidade Federal do Piauí, Laboratório de Arqueometria e Arte Rupestre, Campus Ministro Petrônio Portella, Ininga, CEP 64049-550 Teresina, Piauí, Brasil
gilcilima.gl@gmail.com, cavalcanteufpi@ufpi.edu.br

Resumo

O sítio arqueológico Pedra do Dicionário localiza-se na área rural de Piripiri, município ao norte do Estado do Piauí, no Nordeste brasileiro, constituindo-se de um abrigo sob-rocha arenítica, em cujas paredes, saliências e reentrâncias são encontradas 356 pinturas rupestres caracterizadas pela policromia, recorrência dos motivos representados nos painéis pictóricos e sobreposições, tanto de figuras entre si quanto de figuras e manchas de tinta sem contorno definido. Algumas gravuras rupestres também são observadas nesse sítio arqueológico. O objetivo central deste trabalho é divulgar dados da análise químico-mineralógica de pigmentos minerais encontrados na superfície dos sedimentos abrigados desse sítio, investigados por fluorescência de raios X, espectroscopia no infravermelho e difratometria de raios X. Dos resultados obtidos, o teor de ferro nesses materiais pictóricos, expresso na forma do óxido mais comum correspondente, varia de 13,72(3) a 56,6(3) massa%. A investigação mineralógica revelou a ocorrência de quartzo, hematita, goethita e caulinita como fases minerais cristalinas.

Palavras-chave: Pigmento mineral. Composição química. Composição mineralógica. Arqueometria.

Área do Conhecimento: Ciências humanas – Arqueologia

Introdução

Piripiri é um dos principais municípios do Piauí, localizado na mesorregião Norte Piauiense e na microrregião do Baixo Parnaíba Piauiense, banhado pelo Rio dos Matos e seus afluentes, com a sede urbana localizada a aproximadamente 157 km da capital do Estado, Teresina (Cavalcante; Rodrigues, 2009). Na área rural desse município há um considerável acervo arqueológico, com pelo menos vinte e sete sítios arqueológicos já registrados oficialmente no Instituto do Patrimônio Histórico e Artístico Nacional (IPHAN), sendo a maioria deles abrigos sob-rocha ou blocos areníticos com pinturas e ou gravuras rupestres (Cavalcante, 2015, 2016).

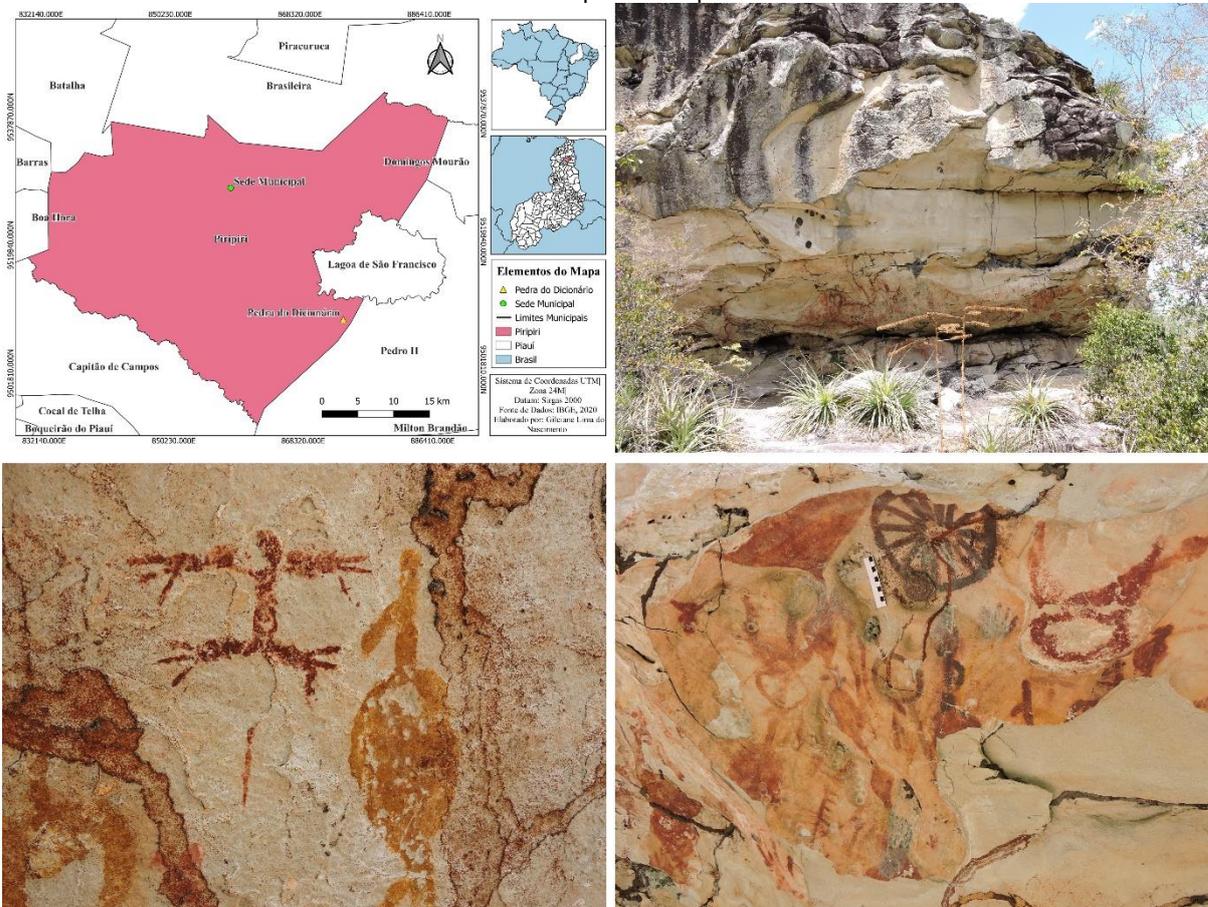
Desse acervo de sítios arqueológicos, destaca-se neste trabalho a Pedra do Dicionário, um abrigo sob-rocha arenítica ruíniforme já intensamente degradado, cuja característica mais marcante é a ocorrência de 356 pinturas rupestres (Figura 1), além de alguns motivos gravados em forma de cúpulas (Cavalcante; Rodrigues, 2012). Esse sítio encontra-se localizado no alto vale do riacho Corrente, em uma localidade conhecida como Buriti dos Cavalos.

Cavalcante e Rodrigues (2012) reportaram que as pinturas rupestres da Pedra do Dicionário caracterizam-se pela (i) policromia, (ii) ocorrência de sobreposições, tanto de figuras entre si quanto entre figuras e manchas de tinta sem contorno definido, além da (iii) recorrência dos motivos representados nos painéis pictóricos, destacando-se 53 figuras que têm sido interpretadas ora como ornitomorfos, conforme Martin (2008) e Magalhães (2011), ora como propulsores de dardos, segundo defende Rodrigues (2014). Observam-se ainda, entre as figuras mais recorrentes, 11 impressões de mãos em positivo, alguns motivos geométricos e zoomorfos (Cavalcante; Rodrigues, 2012). As figuras pintadas foram realizadas predominantemente em diferentes padrões da cor vermelha, sendo observadas ainda pinturas rupestres em amarelo, na cor rosa e em tonalidades alaranjadas, além de uma figura na cor preta e outra na cor cinza-esverdeada, destacando-se, esta última, pela raridade de seu padrão cromático (Cavalcante; Rodrigues, 2012).

Vestígios de pigmentos minerais foram encontrados na superfície dos sedimentos da área abrigada do sítio Pedra do Dicionário, em prospecções realizadas em agosto de 2017. Presume-se que tais materiais pictóricos possam ter sido utilizados na realização das pinturas rupestres ainda hoje visíveis nas paredes rochosas desse abrigo arenítico.

Face ao exposto, o objetivo geral deste trabalho é realizar a análise químico-mineralógica desses vestígios de pigmentos minerais oriundos do abrigo Pedra do Dicionário, visando acessar a composição química elementar e as fases minerais constituintes desses materiais pictóricos.

Figura 1 – Mapa de localização do sítio arqueológico Pedra do Dicionário, vista panorâmica do abrigo arenítico e detalhes das pinturas rupestres.



Créditos das imagens: Luis Carlos Duarte Cavalcante e Gilciane Lima do Nascimento (mapa).

Metodologia

As amostras de pigmentos minerais analisadas neste trabalho foram coletadas diretamente da superfície dos sedimentos da área abrigada do sítio arqueológico Pedra do Dicionário, em uma expedição a campo realizada em agosto de 2017. Porções representativas de quatro amostras (PDc.2017.12, PDc.2017.13, PDc.2017.14 e PDc.2017.15) foram pulverizadas usando um almofariz e pistilo de ágata, e os pós obtidos (Figura 2), em seguida, foram submetidos a análises arqueométricas.

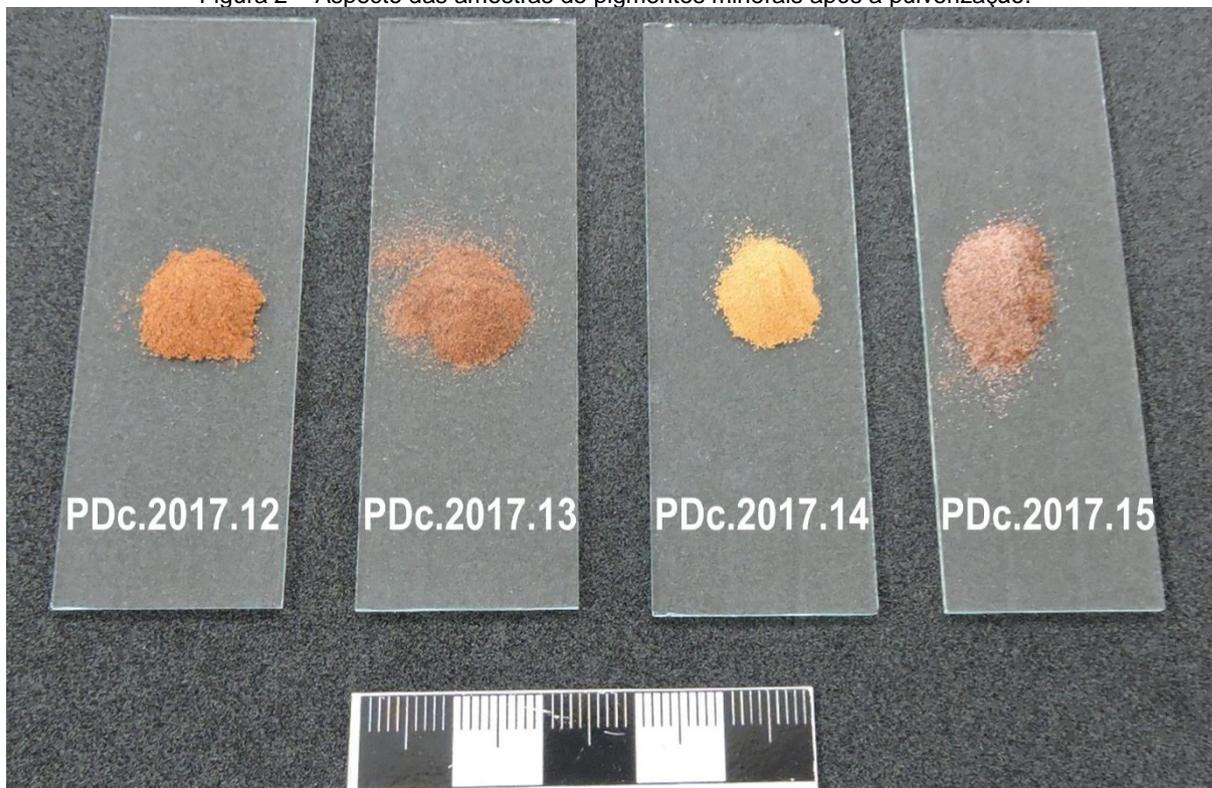
A determinação da composição química elementar foi realizada utilizando-se um espectrômetro portátil Thermo Fisher Scientific, Nilton XL3t, equipado com tubo de raios X com um anodo de prata e um detector de deriva de silício (SDD). O equipamento opera com uma voltagem máxima de 50 kV, corrente de 200 μ A e 2 W de potência, usando uma câmera CCD acoplada, que permite visualizar o ponto no qual é realizada a medida experimental.

Espectros na região do infravermelho foram obtidos com as amostras em pastilhas de KBr, usando um espectrômetro FTIR Vertex 70 da Bruker, operando no modo transmitância, com varreduras na faixa de 4.500 a 400 cm^{-1} , com 120 varreduras.

As fases cristalinas foram analisadas por difratometria de raios X (DRX) pelo método do pó, usando um difratômetro Shimadzu XRD-6000, operando com tensão de 40,0 kV e corrente de 30,0 mA, equipados com tubo de raios X de cobre ($\text{CuK}\alpha$; $\lambda = 1,541838 \text{ \AA}$). As medidas experimentais foram realizadas no intervalo de 5 a 60° (2θ), com velocidade de varredura de 1° (2θ) min^{-1} . O silício foi usado

como um padrão externo. As fases minerais foram identificadas qualitativamente por comparação com fichas cristalográficas JCPDS (JCPDS, 1980).

Figura 2 – Aspecto das amostras de pigmentos minerais após a pulverização.



Créditos da imagem: Luis Carlos Duarte Cavalcante.

Resultados

A composição química elementar de quatro amostras de pigmentos minerais, expressa em proporção em massa, na forma do óxido mais comum do elemento correspondente, conforme determinada por fluorescência de raios X (EDXRF), encontra-se sumarizada na Tabela 1.

Um difratograma de raios X mostrado na Figura 3 ilustra o perfil difratométrico representativo dos materiais pictóricos aqui investigados, enquanto o espectro de infravermelho mostrado na Figura 4 é representativo dos principais sinais vibracionais observados nesses vestígios arqueológicos.

Discussão

A pulverização das amostras mostrou que a cor do pó nem sempre coincide com a cor do fragmento coletado: a amostra que se mostrou mais amarela em campo tinha núcleo vermelho, resultando em um pó vermelho-alaranjado (PDC.2017.12).

A determinação da composição química elementar dos pigmentos minerais do sítio arqueológico Pedra do Dicionário sugere a ocorrência de minerais silicatados ricos em ferro, alumínio, fósforo, titânio, magnésio e enxofre (Tabela 1).

O ferro, com teor aqui expresso na forma de Fe_2O_3 , varia de 13,72(3) a 56,6(3) massa%, mostrando-se majoritário nas amostras PDC.2017.12, PDC.2017.13 e PDC.2017.15, entre 45,9(1) e 56,6(3) massa%, apresentando teor inferior somente na PDC.2017.14, com 13,72(3) massa% (Cavalcante; Nascimento, 2022).

A investigação mineralógica desses materiais revelou a ocorrência de quartzo (SiO_2 , ficha JCPDS # 46-1045), hematita ($\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$, JCPDS # 33-664), goethita (αFeOOH , JCPDS # 29-713) e caulinita ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$, JCPDS # 29-1488) como fases minerais cristalinas, com perfis difratométricos

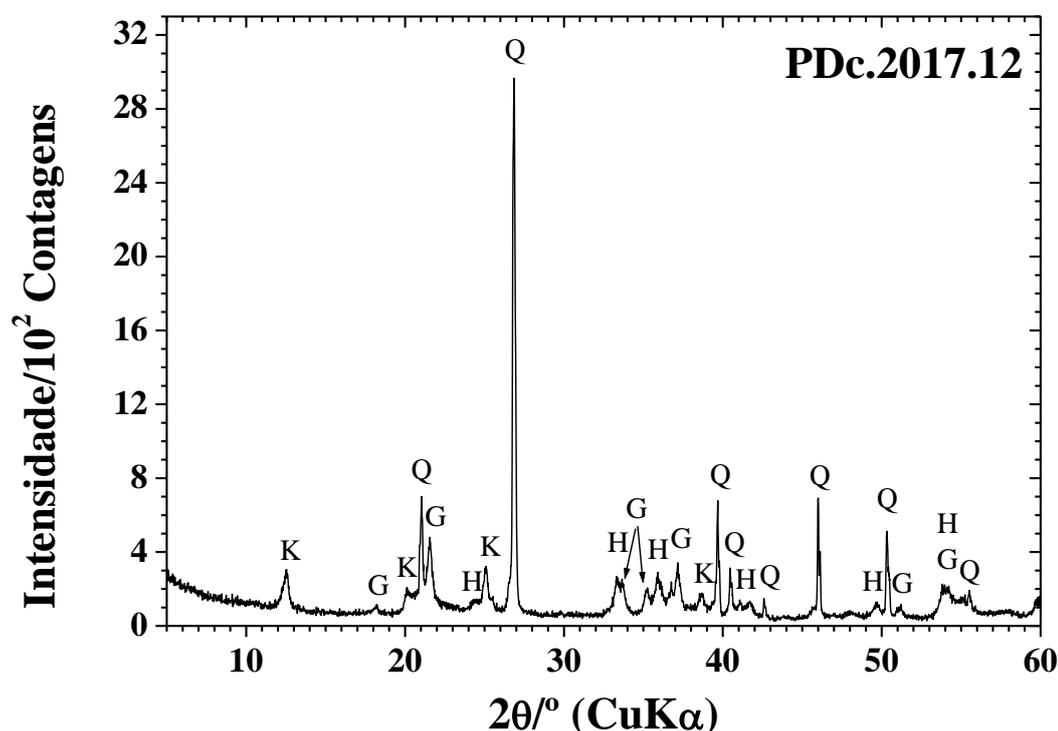
dominados pelos sinais atribuídos ao quartzo, como observado no difratograma obtido para a amostra PDc.2017.12 (Figura 3).

Tabela 1 – Composição química elementar, determinada por EDXRF, expressa em proporção em massa, na forma do óxido mais comum do elemento correspondente. Pigmentos minerais do sítio arqueológico Pedra do Dicionário.

	Teor de óxidos/massa%			
	PDc.2017.12	PDc.2017.13	PDc.2017.14	PDc.2017.15
Fe ₂ O ₃	56,6(3)	45,9(1)	13,72(3)	50,4(3)
SiO ₂	24,6(4)	42,55(9)	70,8(3)	37,0(4)
Al ₂ O ₃	8,58(7)	2,24(5)	8,25(8)	3,47(7)
P ₂ O ₅	4,80(4)	5,2(1)	2,41(4)	4,8(2)
TiO ₂	1,72(1)	1,01(2)	1,781(7)	1,50(2)
MgO	1,6(9)	1,6(2)	1,01(9)	1,0(5)
SO ₃	0,922(6)	0,78(2)	0,96(2)	0,93(2)
CaO	0,16(1)	0,18(1)	0,31(1)	0,17(1)
K ₂ O	0,146(5)		0,098(8)	
Cl	0,189(2)	0,164(1)	0,340(4)	0,211(2)
ZrO ₂	0,171(2)	0,143(2)	0,096(1)	0,198(4)
Cr ₂ O ₃	0,148(4)	0,086(3)	0,061(1)	0,095(1)
V ₂ O ₅	0,233(5)	0,060(6)	0,062(2)	0,132(4)
CuO	0,023(1)	0,021(1)	0,013(1)	0,025(1)
W	0,041(3)	0,038(1)	0,027(2)	0,041(3)
MnO		0,017(9)		
SrO	0,002(1)	0,001(1)	0,002(1)	
Bi ₂ O ₃	0,011(1)		0,002(1)	0,004(1)
As ₂ O ₃	0,034(1)	0,004(1)	0,007(1)	0,018(1)
MoO ₃	0,009(1)	0,004(1)	0,002(1)	0,002(1)

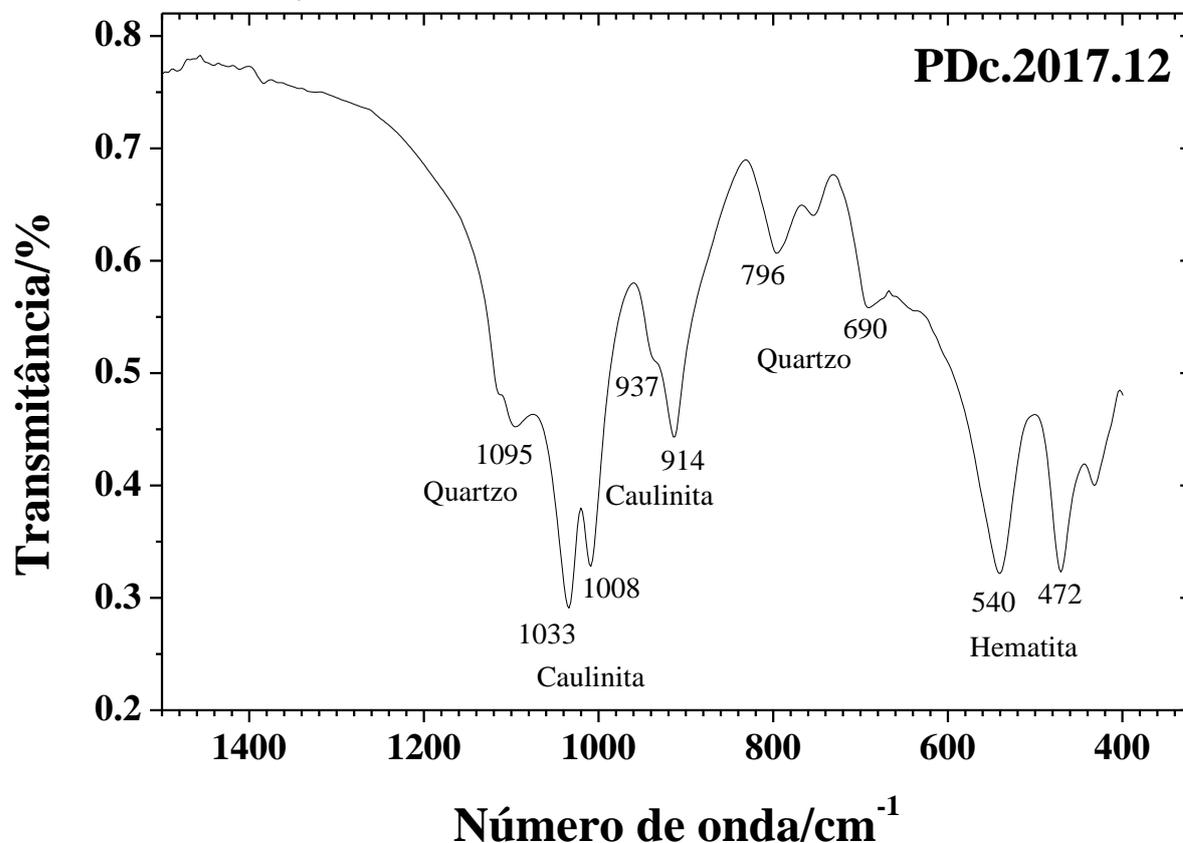
Os números entre parênteses são incertezas sobre o último dígito significativo, como obtidos a partir dos teores médios calculados de três replicatas.

Figura 3 – Perfil difratométrico obtido para a amostra PDc.2017.12. Q = quartzo, H = hematita, G = goethita, K = caulinita.



A baixa intensidade das reflexões cristalográficas típicas de espécies ferruginosas é incompatível com os elevados teores de ferro encontrados nas medidas por fluorescência de raios X (Tabela 1), indicando que as fases minerais contendo esse elemento químico exibem baixa cristalinidade (Cavalcante; Nascimento, 2022).

Figura 4 – Espectro FTIR obtido para a amostra PDc.2017.12.



Os espectros de infravermelho obtidos para os materiais pictóricos aqui investigados mostraram sinais típicos atribuíveis aos minerais hematita, caulinita e quartzo, como os observados no espectro da amostra PDc.2017.12 (Figura 4).

Conclusão

Os dados experimentais obtidos neste trabalho mostraram que a hematita é a espécie ferruginosa responsável pelos padrões cromáticos vermelhos ou vermelho-alaranjados dos pigmentos minerais encontrados no sítio Pedra do Dicionário. Em algumas amostras encontrou-se a hematita em mistura com goethita. Para todas as amostras, as espécies ferruginosas desses materiais pictóricos exibiram baixa cristalinidade. A amostra de pigmento mineral amarelo mostrou baixo teor de ferro, indicando tratar-se de um material precursor para a preparação de ocre de cor correspondente.

As técnicas analíticas utilizadas neste trabalho têm se mostrado muito adequadas como estratégia experimental para investigar a composição químico-mineralógica de pigmentos minerais encontrados em sítios arqueológicos do Nordeste brasileiro, possibilitando estabelecer correlações importantes, especialmente quando no sítio também há pinturas rupestres.

Pigmentos minerais são encontrados em diversos contextos arqueológicos e têm sido empregados em variadas atividades humanas, desde tempos muito remotos. A investigação arqueométrica desses vestígios é de fundamental importância, tanto para auxiliar na compreensão mais aprofundada sobre os grupos humanos que os utilizaram, quanto para entender as tecnologias e procedimentos utilizados na preparação desses materiais antigos.

A investigação de materiais do patrimônio arqueológico brasileiro não é uma tarefa trivial, pois esses materiais comumente podem apresentar expressiva complexidade na constituição e em suas características químico-estruturais, resultando em diferentes graus de dificuldades experimentais a serem enfrentadas. Nessa rotina, deve-se priorizar, sempre que possível, o uso de técnicas analíticas não destrutivas ou minimamente invasivas.

Referências

CAVALCANTE, L. C. D. Pinturas rupestres da região arqueológica de Piripiri, Piauí, Brasil. **Arqueologia Iberoamericana**, v. 26, p. 6-12, 2015.

CAVALCANTE, L. C. D. Sítios arqueológicos do vale do Buriti dos Cavalos: uma breve revisão. **Arqueologia Iberoamericana**, n. 30, p. 16-22, 2016.

CAVALCANTE, L. C. D.; NASCIMENTO, G. L. Pigmentos minerais do sítio arqueológico Pedra do Dicionário, Brasil, investigados por EDXRF, FTIR e DRX. **Arqueologia Iberoamericana**, v. 50, p. 54-65, 2022.

CAVALCANTE, L. C. D.; RODRIGUES, P. R. A. Análise dos registros rupestres e levantamento dos problemas de conservação do sítio Pedra do Atlas, Piripiri, Piauí. **Clio Arqueológica**, v. 24, n. 2, p. 154-173, 2009.

CAVALCANTE, L. C. D.; RODRIGUES, P. R. A. Pedra do Dicionário: registros rupestres e propostas de intervenção de conservação. **Clio Arqueológica**, v. 27, n. 2, p. 241-264, 2012.

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

MAGALHÃES, S. M. C. **A arte rupestre do Centro-Norte do Piauí**: indícios de narrativas icônicas. Tese (Doutorado em História) – Universidade Federal Fluminense, Niterói, 2011.

MARTIN, G. **Pré-história do Nordeste do Brasil**. 5. ed. Recife: Ed. Universitária da UFPE, 2008.

RODRIGUES, P. R. A. **Motivo rupestre como indicativo cronológico**: análise morfológica, contextual e intercultural. Dissertação (Mestrado em Arqueologia) – Universidade Federal do Piauí, Teresina, 2014.

Agradecimentos

Os autores são gratos ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), pelos benefícios concedidos a G. L. Nascimento (Processo 125012/2021-7) e L. C. D. Cavalcante (Processo 315709/2020-0), e à Universidade Federal do Piauí, pelo apoio com transporte na expedição a campo. Agradecem ainda ao Dr. Benedito Batista Farias Filho (UFPI), pelas medidas de fluorescência de raios X (EDXRF); ao Dr. Francisco Eroni Paz dos Santos (UFPI), pelas medidas de infravermelho (FTIR); e ao Dr. Luciano Clécio Brandão Lima (UFPI), pelas medidas de difratometria de raios X (DRX).