

ANÁLISE QUÍMICO-MINERALÓGICA DE PIGMENTOS PRETOS RESGATADOS NA ESCAVAÇÃO DO SÍTIO ARQUEOLÓGICO PEDRA DO CANTAGALO I

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

Este trabalho foi dedicado à caracterização químico-mineralógica de pigmentos pretos resgatados na escavação do sítio arqueológico Pedra do Cantagalo I, localizado no município de Piripiri, no norte do Piauí, Brasil. Amostras representativas desses materiais pictóricos foram analisadas por fluorescência de raios X por dispersão de energia (EDXRF) e por difratometria de raios X (DRX) do pó. Uma sondagem magnética foi realizada pela aproximação das amostras a um pequeno ímã permanente. O teor de ferro nos pigmentos, como determinado por EDXRF, aqui expresso como Fe_2O_3 , varia de 8,5(2) a 92,2(9) massa%. Os dados de DRX mostram que esses materiais pictóricos contêm hematita ($\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$), maghemita ($\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$), óxido de manganês (MnO_2), óxido de bário e manganês ($\text{BaMn}_8\text{O}_{16}$), quartzo (SiO_2), caulinita ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$), anatásio (TiO_2) e feldspato como fases minerais cristalinas. Pela avaliação dos dados de composição química e de DRX, pode-se concluir que as espécies ferruginosas componentes de algumas amostras têm uma estrutura cristalográfica com muito baixa cristalinidade. Em síntese, quatro composições químico-mineralógicas distintas foram encontradas.

Palavras-chave: Pigmentos pretos. Espécies ferruginosas. Minerais contendo manganês e bário. Filmes pictóricos.

Área do Conhecimento: Ciências humanas – Arqueologia

Introdução

O sítio arqueológico Pedra do Cantagalo I (Figura 1) está localizado no baixo vale do riacho Corrente, no povoado Jardim, consistindo de um abrigo sob-rocha esculpido por erosão diferencial em arenito da Formação Cabeças, Membro Oeiras (Cavalcante *et al.*, 2014), contendo mais de 1900 pinturas rupestres distribuídas pelas paredes, saliências e reentrâncias: há figuras geométricas, carimbos de mãos, antropomorfos e zoomorfos, pintados nas cores preta, amarela, cinza, branca, rosa, vinho, alaranjado e em várias tonalidades de vermelho, observando-se muitas recorrências dos motivos pintados e sobreposição entre as figuras representadas (Cavalcante; Rodrigues, 2010; Cavalcante *et al.*, 2014).

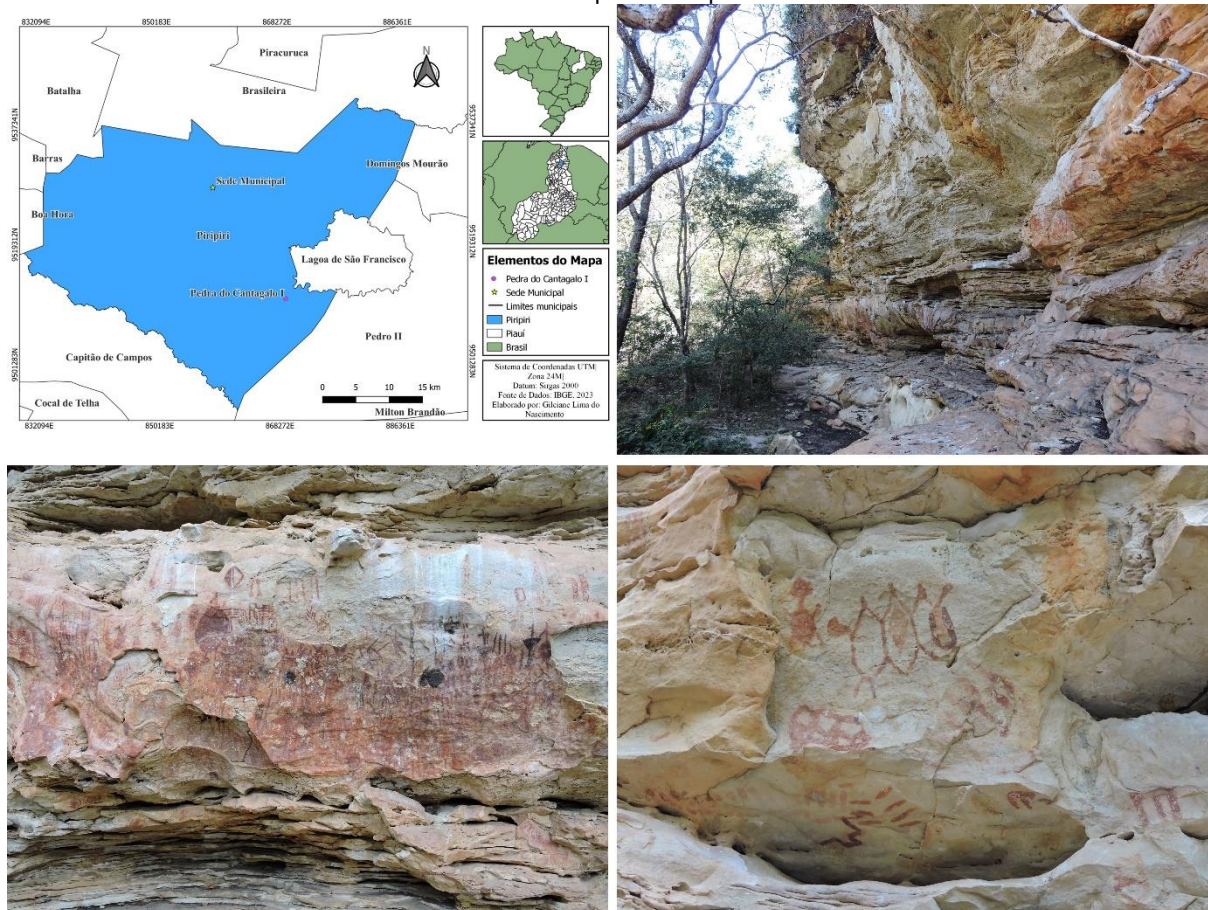
Gravuras rupestres são encontradas nas paredes e no piso do abrigo, destacando-se o grande número de cúpulas e de pilões, sobressaindo-se, ainda, a ocorrência de gravuras pintadas, raridade em sítios arqueológicos brasileiros. Acredita-se que os pilões existentes no piso do abrigo possam ter sido utilizados na preparação de tintas minerais ou usados para macerar vegetais. Na superfície do solo da área abrigada e do entorno do sítio foram encontrados vestígios de cultura material, tais como líticos lascados e polidos, fragmentos cerâmicos, pigmentos minerais de cores variadas e um moedor com resíduos de pigmento amarelo (Cavalcante; Rodrigues, 2010; Cavalcante *et al.*, 2014).

Vestígios de cultura material também foram resgatados na escavação realizada nesse sítio arqueológico, dos quais pigmentos pretos, presumidamente utilizados na elaboração das pinturas rupestres visíveis nas paredes rochosas do abrigo, são aqui investigados (Cavalcante *et al.*, 2014).

Concentrações de carvões encontrados em fogueiras bem estruturadas, evidenciadas na escavação desse abrigo rochoso, foram datados pelo método do ^{14}C como tendo idade de 1.180 ± 30 anos antes presente (AP; resultado calibrado com 95% de probabilidade, 1.070 a 960 anos AP) (Cavalcante *et al.*, 2017).

Face ao exposto, o objetivo geral que norteou o desenvolvimento deste trabalho foi realizar a análise químico-mineralógica dos citados pigmentos pretos resgatados na escavação do sítio arqueológico Pedra do Cantagalo I, visando acessar a composição química elementar e as fases minerais cristalinas constituintes dos materiais pictóricos.

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

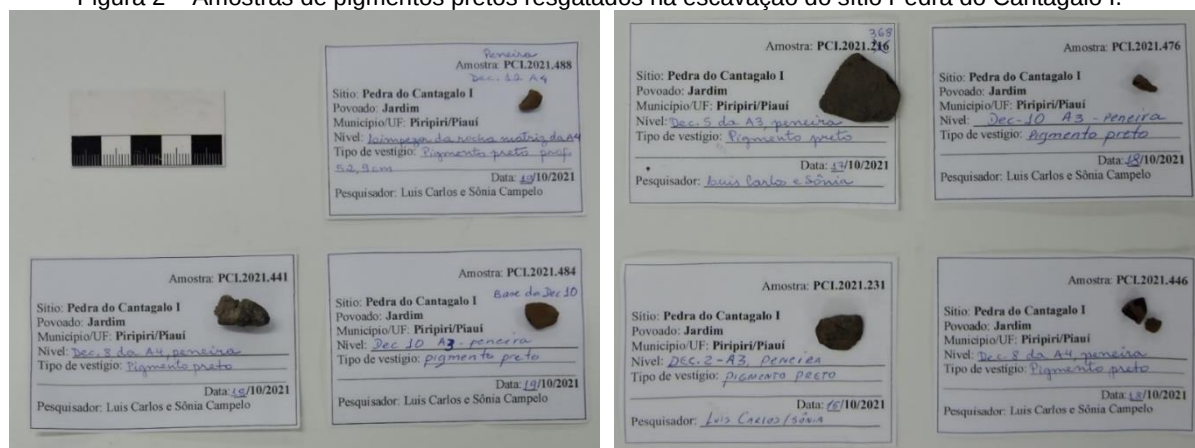


Créditos das imagens: Luis Carlos Duarte Cavalcante e Gilciane Lima do Nascimento (mapa).

Metodologia

Das sete amostras de pigmentos pretos (Figura 2) resgatadas na escavação do sítio arqueológico Pedra do Cantagalo I, as cinco de maior dimensão foram selecionadas para investigação neste trabalho.

Figura 2 – Amostras de pigmentos pretos resgatados na escavação do sítio Pedra do Cantagalo I.



Créditos da imagem: Luis Carlos Duarte Cavalcante.

No laboratório, as cinco amostras selecionadas (PCI.2021.231, PCI.2021.368, PCI.2021.441, PCI.2021.446, PCI.2021.484) foram pulverizadas usando um almofariz e pistilo de ágata, e os pós obtidos foram submetidos a análises arqueométricas.

Um ensaio inicial foi realizado usando um pequeno ímã permanente de mão, visando identificar a ocorrência ou não de caráter magnético dos materiais pictóricos investigados.

A determinação da composição química elementar foi realizada utilizando-se um espectrômetro portátil de fluorescência de raios X (EDXRF) 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.

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, equipado 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° (2 θ), com velocidade de varredura de 1° (2 θ) min^{-1} . O silício foi usado como um padrão externo. As fases minerais foram identificadas qualitativamente por comparação com fichas cristalográficas JCPDS (JCPDS, 1980).

Resultados

Os dados de composição química elementar obtidos para os pigmentos minerais pretos, conforme determinada por EDXRF, expressos em proporção em massa, na forma do óxido mais comum do elemento correspondente, encontram-se sumarizados na Tabela 1.

Difratogramas de raios X mostrados na Figura 3 revelam os perfis difratométricos obtidos para quatro amostras dos materiais pictóricos aqui investigados.

Discussão

A sondagem feita com um pequeno ímã permanente de mão mostrou a ocorrência de caráter magnético, relativamente forte, na amostra PCI.2021.231, verificando-se forte atração das partículas em resposta à aproximação do ímã.

Os resultados de EDXRF (Tabela 1) apontam uma clara inhomogeneidade na constituição das amostras, mostrando marcante diferenciação na composição química dos materiais pictóricos, embora sugiram, para a maioria dos espécimes, uma constituição majoritária por espécies ferruginosas e minerais contendo silício, alumínio e fósforo. Um alto teor de titânio foi encontrado na amostra PCI.2021.368, e elevada concentração de manganês e bário foi detectada na PCI.2021.441. Teores expressivos de magnésio foram verificados na PCI.2021.441, PCI.2021.446 e PCI.2021.484, de enxofre nas amostras PCI.2021.368, PCI.2021.484 e PCI.2021.446, além de potássio na amostra PCI.2021.368.

O ferro, conforme se observa na Tabela 1, é o elemento químico majoritário nos pigmentos pretos resgatados do sítio arqueológico Pedra do Cantagalo I, com exceção da amostra PCI.2021.441. O teor desse metal, aqui expresso na forma de Fe_2O_3 , varia de 8,5(2) massa%, na PCI.2021.441, a 92,2(9) massa%, na PCI.2021.231.

As duas amostras de pigmentos pretos que mais se destacaram foram a PCI.2021.231 e a PCI.2021.441. As singularidades da PCI.2021.231 são a forte atração ao ímã permanente de mão e a elevada concentração de ferro: 92,2(9) massa% (teor expresso na forma de Fe_2O_3). Por outro lado, as singularidades da PCI.2021.441 são os altos teores de manganês e bário: 68,5(1) massa% (concentração expressa na forma de MnO_2) e 10,0(3) massa% (concentração expressa na forma de BaO), respectivamente.

A análise mineralógica desses materiais revelou perfis difratométricos compatíveis com a ocorrência de hematita ($\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$, ficha JCPDS # 33-664), maghemita ($\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$, JCPDS # 39-1346), óxido de manganês (MnO_2 , JCPDS # 44-141), óxido de bário e manganês ($\text{BaMn}_8\text{O}_{16}$, JCPDS # 29-188), quartzo (SiO_2 , JCPDS # 46-1045), caulinita ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$, JCPDS # 29-1488), anatásio (TiO_2 , JCPDS # 21-1272) e feldspato como fases minerais cristalinas (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 pretos do sítio arqueológico Pedra do Cantagalo I.

	Teor de óxidos/massa%				
	PCI.2021.231	PCI.2021.368	PCI.2021.441	PCI.2021.446	PCI.2021.484
Fe ₂ O ₃	92,2(9)	25,5(9)	8,5(2)	79,8(7)	78,7(9)
Al ₂ O ₃	2,25(7)	10,42(9)	3,4(2)	6,2(2)	7,1(3)
P ₂ O ₅	1,64(4)	2,89(4)	0,83(2)	4,08(5)	4,34(9)
SiO ₂	2,11(3)	51,1(1)	3,12(7)	4,73(6)	4,3(1)
TiO ₂	0,67(1)	5,74(9)	0,26(3)	0,616(6)	0,76(3)
CaO	0,099(8)	0,87(3)		0,19(1)	0,250(9)
K ₂ O	0,130(4)	1,04(3)	0,372(9)	0,151(7)	0,05(2)
SO ₃	0,31(1)	1,13(2)	0,31(1)	0,95(1)	1,25(5)
MnO ₂			68,5(1)	0,102(8)	
Cr ₂ O ₃	0,070(3)	0,096(3)	0,110(3)	0,159(2)	0,168(8)
V ₂ O ₅	0,151(8)	0,404(7)	0,208(9)	0,399(6)	0,60(3)
BaO	0,01(1)		10,0(3)		
Cl	0,198(8)	0,49(2)	0,156(5)	0,388(3)	0,57(2)
MgO			3,2(9)	1,9(8)	1,63(9)
CuO	0,019(1)	0,143(8)	0,141(7)	0,017(1)	0,019(1)
SbO		0,002(1)			
SnO ₂	0,003(3)	0,002(1)			0,003(1)
CdO		0,004(1)		0,005(1)	0,005(1)
PdO		0,002(1)		0,002(1)	0,001(1)
Ag ₂ O	0,002(1)	0,002(1)		0,002(1)	0,002(1)
MoO ₃		0,002(1)	0,007(1)		0,002(1)
NbO	0,002(1)	0,004(1)	0,001(1)	0,003(1)	0,003(1)
ZrO ₂	0,036(6)	0,079(2)	0,010(1)	0,106(3)	0,070(2)
SrO	0,001(1)	0,008(1)	0,012(1)		
Rb ₂ O	0,001(1)	0,004(1)			0,001(1)
Bi ₂ O ₃		0,004(1)		0,027(2)	0,024(1)
As ₂ O ₃	0,005(4)	0,016(1)	0,022(3)	0,123(1)	0,108(5)
PbO	0,005(3)	0,001(1)			
W	0,043(3)	0,040(2)		0,053(3)	0,057(5)
ZnO		0,014(1)	0,014(5)		
NiO	0,075(3)				
Co ₂ O ₃			0,84(2)		

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

Diferentemente da amostra PCI.2021.231, a PCI.2021.446 e a PCI.2021.484 (difratograma não mostrado) não exibiram reflexões de Bragg típicas de espécies ferruginosas, o que era esperado para amostras com um teor de ferro tão expressivo. Esse fato indica que as espécies ferruginosas componentes dessas duas amostras têm uma estrutura cristalográfica com muito baixa cristalinidade.

Portanto, os dados arqueométricos aqui obtidos apontam para a ocorrência de quatro composições químico-mineralógicas distintas para os pigmentos pretos resgatados do sítio arqueológico Pedra do Cantagalo I: (i) uma à base de espécies ferruginosas e com caráter magnético (PCI.2021.231), (ii) uma à base de espécies ferruginosas e sem caráter magnético (PCI.2021.446 e PCI.2021.484), (iii) uma à base de espécies contendo manganês e bário e sem caráter magnético (PCI.2021.441) e (iv) uma à base de espécies ferruginosas em mistura com feldspato, anatásio e, majoritariamente, quartzo e sem caráter magnético (PCI.2021.368).

Trabalhos dedicados à análise arqueométrica de filmes pictóricos de pinturas rupestres do sítio Pedra do Cantagalo I encontraram uma composição químico-mineralógica para uma pintura rupestre preta, cujo filme pictórico contém espécies ferruginosas e apresenta caráter magnético, compatível com o resultado que foi aqui encontrado para a amostra PCI.2021.231 (Cavalcante, 2012; Cavalcante *et al.*, 2014).

A ocorrência de outras pinturas rupestres pretas no sítio arqueológico Pedra do Cantagalo I (Figura 4), além da figura que foi investigada, pressupõe que outras composições de filmes pictóricos

dessa cor possam ser encontradas em medidas experimentais futuras, a julgar pela variedade de composições dos pigmentos minerais de cor correspondente resgatados da escavação desse abrigo arenítico, conforme demonstrado neste trabalho.

Figura 3 – Perfis difratométricos obtidos para as amostras PCI.2021.231, PCI.2021.368, PCI.2021.441 e PCI.2021.446. H = hematita, M = maghemita, N = óxido de manganês, B = óxido de bário e manganês, Q = quartzo, K = caulinita, A = anatásio, F = feldspato.

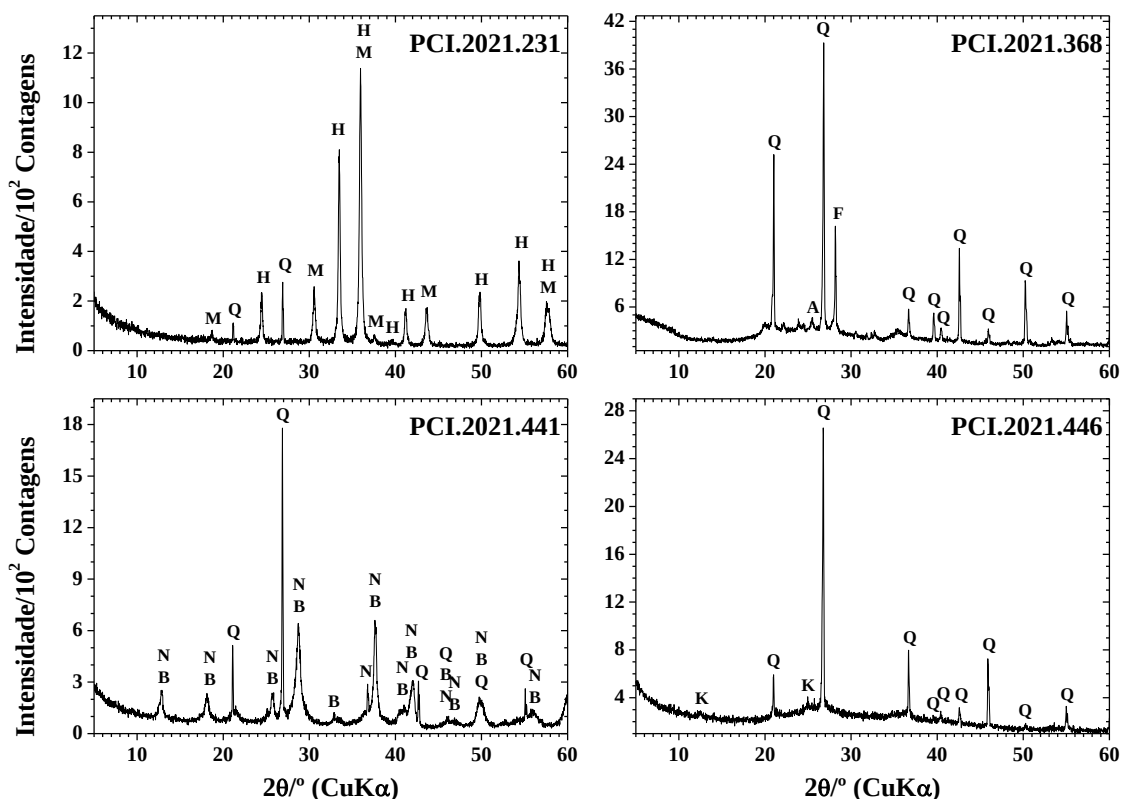


Figura 4 – Pinturas rupestres pretas do sítio arqueológico Pedra do Cantagalo I.



Créditos das imagens: Luis Carlos Duarte Cavalcante, 2017 e 2024.

Conclusão

A estratégia experimental adotada neste trabalho na investigação de pigmentos pretos resgatados do sítio arqueológico Pedra do Cantagalo I mostrou-se bem-sucedida, obtendo-se dados químico-mineralógicos inéditos, para o Brasil, sobre a composição de pigmentos arqueológicos com essa cor.

Os dados arqueométricos aqui obtidos apontam para a ocorrência de quatro composições químico-mineralógicas distintas para os pigmentos pretos investigados: (i) uma à base de espécies ferruginosas e com caráter magnético, (ii) uma à base de espécies ferruginosas e sem caráter magnético, (iii) uma à base de espécies contendo manganês e bário e sem caráter magnético, e (iv) uma à base de espécies ferruginosas em mistura com feldspato, anatásio e, majoritariamente, quartzo e sem caráter magnético.

Os dados difratométricos indicam que as espécies ferruginosas componentes de algumas amostras têm uma estrutura cristalográfica com muito baixa cristalinidade.

Referências

CAVALCANTE, L. C. D. **Caracterização arqueométrica de pinturas rupestres pré-históricas, pigmentos minerais naturais e eflorescências salinas de sítios arqueológicos**. Tese (Doutorado em Ciências-Química) - Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2012.

CAVALCANTE, L. C. D. et al. Pedra do Cantagalo I: uma síntese das pesquisas arqueológicas. **Arqueología Iberoamericana**, v. 23, p. 45-60, 2014.

CAVALCANTE, L. C. D. et al. Red and yellow ochres from the archaeological site Pedra do Cantagalo I, in Piripiri, Piauí, Brazil. **Hyperfine Interactions**, v. 238, p. 22.1-7, 2017.

CAVALCANTE, L. C. D.; RODRIGUES, A. A. Arte rupestre e problemas de conservação da Pedra do Cantagalo I. **International Journal of South American Archaeology**, n. 7, p. 15-21, 2010.

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

Agradecimentos

Os autores são gratos ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), pelos benefícios concedidos a G. L. Nascimento (Processo 141318/2022-8) 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); e ao Dr. Luciano Clécio Brandão Lima (UFPI), pelas medidas de difratometria de raios X (DRX).