

ANÁLISE QUÍMICA DE PIGMENTOS DE ARTE RUPESTRE DO SUDESTE DO PIAUÍ

*Maria Conceição Soares Meneses Lage**

SOARES MENESES LAGE, M.C. Análise química de pigmentos de arte rupestre do Sudoeste do Piauí. *Rev. do Museu de Arqueologia e Etnologia*, São Paulo, Suplemento 2: 89-101, 1997.

RESUMO : O presente trabalho apresenta uma nova proposta de estudo dos sítios de arte rupestre da região Sudeste do Piauí onde utilizamos técnicas de exame e de análises físico-químicas para fornecer dados sobre a técnica de execução dos grafismos, casos de pinturas retocadas, superposições, técnicas de fabricação dos pigmentos, constituição química dos pigmentos, localização de fontes de matéria-prima, relações existentes entre pinturas rupestres e camadas estratigráficas e estado de conservação das pinturas. Nosso estudo visou sobretudo o conhecimento mais preciso dos pigmentos utilizados nesta arte rupestre, sua composição química, mineralógica e suas relações com o suporte rochoso.

UNITERMOS: Pintura rupestre — Análise química de pigmentos — Preservação de pinturas rupestres.

No Sudeste do Piauí encontra-se uma das maiores concentrações de sítios arqueológicos do Brasil. Ali uma equipe interdisciplinar, chefiada pela Dra. Niède Guidon, desenvolve pesquisas desde 1970. Esses trabalhos evidenciaram uma arte rupestre muito rica, tanto do ponto de vista estilístico quanto do da técnica de execução dos grafismos e diversidade de cores (vermelho, amarelo, cinza, branco e preto) (Fig. 1). Foram também evidenciados sítios com restos de animais da megafauna e sítios de agricultores-ceramistas, além de sítios de caçadores-coletores que forneceram datações muito antigas para o continente americano.

A presença de tantos remanescentes arqueológicos inseridos numa região de caatinga, que guarda imensas riquezas naturais foi a principal causa da criação do Parque Nacional Serra da Capivara

(1979) e de seu tombamento pela UNESCO como Patrimônio da Humanidade (1991). O presente trabalho é uma nova proposta de estudo dos sítios de arte rupestre do referido PARN, onde se utiliza técnicas de exame e de análises físico-químicas para fornecer dados sobre a técnica de execução dos grafismos; casos de pinturas retocadas; superposições; técnica de fabricação dos pigmentos; constituição química dos pigmentos; localização de fontes de matéria-prima; relações existentes entre pinturas rupestres e camadas estratigráficas; bem como sobre o estado de conservação das pinturas.

Problemática

A aplicação das ciências naturais ao estudo arqueológico fornece dados interessantes aos especialistas em arte rupestre. Abaixo observamos um quadro recapitulativo de pesquisas neste sentido, onde encontram-se enumerados os sítios, os

(*) Professora Adjunta da Universidade Federal do Piauí
Pesquisadora da FUMDHAM e do CNPq.



Fig. 1 — Toca do Boqueirão do Sítio da Pedra Furada.

países, a cor dos pigmentos existentes, a composição química e/ou mineralógica e o ano da publicação dos trabalhos.

Quadro recapitulativo da composição química e/ou mineralógica de pigmentos

| Sítios | País | Cores pigmentos | Composição química mineral | Ano da publicação |
|------------------|-----------|---|--|-------------------|
| Gruta de Lascaux | França | vermelho amarelo marrom preto preto branco | Fe_2O_3 /hematita Fe_2O_3 /goetita+argila Fe_2O_3 /hematita MnO_2 Fe_2O_3 /magnetita calcita | 1963 |
| Mootwingee | Austrália | amarelo vermelho preto branco azul | goetita hematita+gipsita carvão gipsita azurita | 1976 |
| Weld Range | Austrália | vermelho branco | Fe_2O_3 /hematita $\text{Mg}_3\text{Ca}(\text{CO}_3)_4$ /huntilita | 1976 |

(continua)

(cont.)

| Sítios | País | Cores pigmentos | Composição química mineral | Ano da publicação |
|-------------------|-----------|--|---|-------------------|
| Mia Wilgie | Austrália | vermelho vermelho vermelho branco branco | ocre natural Fe_2O_3 /hematita $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ /goetita $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ /kaolinita | 1976 |
| Walga Rock | Austrália | vermelho vermelho vermelho branco branco | ocre natural Fe_2O_3 /hematita $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ /goetita $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ /kaolinita | 1976 |
| Methwin Kimberley | Austrália | vermelho branco | Fe_2O_3 /hematita ocre branco $\text{Mg}_3\text{Ca}(\text{CO}_3)_4$ /huntonita | 1976 |
| Gruta de Altamira | Espanha | vermelho preto vermelho violáceo cinza chumbo branco rosa | hematita carvão animal oligista mica+ilita ilita+quartzo calcita+kaolinita+quartzo+clorita | 1978 |
| Gruta de Lascaux | França | marron vermelho ocre amarelo vermelho preto ocre claro (interior branco) preto | Fe_2O_3 +quartzo+argila/ hematita $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ /quartzo+argila goetita terra vermelha+calcário+quartzo $\text{MgO} + \text{quartzo} + 4\text{CaO} + \text{P}_2\text{O}_5$ hematita + calcita carvão mineral folhado | 1979 |
| Gruta de Niaux | França | preto vermelho amarelo marrom preto preto | carvão vegetal hematita goetita limonita óxido de ferro preto óxido de manganês | 1982 |
| Bunjilis Cave | Austrália | vermelho branco preto | Fe, Si, Al, Ca, K, P, Ti/argila rica em ferro Ca, Si, Al, K/argila (kaolinita/ilita) carvão | 1987 |
| Nourlangie | Austrália | branco marrom preto azul | Si, Al/kaolinita Ca, Si, Al, Mg/dolomita/ montmorillonita Ca/calcita Ca, Si, Al/calcita+argilas Si, Al, Fe, óx. de Fe + kolinita Fe, Ca, Al, Si, Mg/dolomit óx. de Fe+montmorillo Fe, Ca, Al, Si, Mg/dolomit Ox.deFe+montmorilloni Ca, Al, Si, Mg/dolomita+ montmorillonita | 1989 |

(Continua)

(Cont.)

| Sítios | País | Cores pigmentos | Composição química mineral | Ano da publicação |
|-------------------|-----------|--|---|-------------------|
| Nourlangie | Austrália | amarelo vermelho | Fe,Ca,Al,Si,Mg/dolomit montmorillonita/óxido de ferro Al,Si,Fe/kaoliniita+óxido de ferro Fe/hematita | 1989 |
| Santana do Riacho | Brasil | vermelho | Fe ₂ O ₃ /hematita+muscovite+quartzo | 1989 |
| | | amarelo | Fe ₂ O ₃ .H ₂ O/hematita+quartzo+kaoliniita Fe ₂ O ₃ /goetita/quartzo | |
| La Vache | França | vermelho preto | óx. de Fe+hematita+biotita óx. de manganês+ biotita | 1989 |
| Cannon Hill | Austrália | branco | kaoliniita jarosita dolomita | 1990 |
| Gruta de Cougnac | França | vermelho preto | hematita carvão vegetal | 1990 |
| Gruta de Lascaux | França | preto amarelo alaranjado vermelho | manganês+Hg/óx. de manganês+cinabre manganês+quartzo carvão vegetal ocre amarelo+quartzo Si, K, Al ocre vermelho Fe ₂ O ₃ / hematita ocre vermelho + Si + K + Al | 1990 |

A maior parte dos trabalhos realizados até o momento tiveram como objetivo principal a determinação da composição química e mineralógica dos pigmentos, assim como a eventual existência de ligantes.

No nosso estudo, buscamos conhecer mais precisamente os pigmentos utilizados na arte rupestre do sudeste do Piauí, sua composição química, mineralógica e suas relações com o suporte rochoso. Foram também questionados problemas ligados a origem da matéria-prima utilizada na fabricação desses pigmentos. A reconstituição das técnicas de preparo e sua aplicação no suporte rochoso. Todo esse trabalho esteve sempre associado a preocupação com a prevenção das obras rupestres. Só a partir de estudos dessa natureza é que podemos desenvolver pesquisas sobre o estado de conservação das obras rupestres e dos suportes naturais.

As múltiplas questões colocadas ao longo de nosso estudo encontram-se resumidas no quadro da página seguinte.

Inicialmente elucidamos o problema das técnicas de preparo e de execução dos grafismos, desde a procura da matéria-prima até a realização das figuras. Para isso é preciso analisar os pigmentos, identificar sua composição química e sua evolução no tempo.

Nos questionamos sobre a existência de diferentes tonalidades de vermelho no interior de um mesmo sítio. Se as cores observadas hoje são idênticas às originais ou resultam de uma transformação físico-química ao longo dos anos de exposição.

Qual é a influência de um determinado depósito de alteração sobre um pigmento. Será que reage com o pigmento e altera sua tonalidade?

Com relação às técnicas de preparo dos pigmentos nos interrogamos sobre a eventual existência de ligantes ou de processos de moagem para eliminar os cristais de quartzo das argilas naturais.

A maior parte dos trabalhos consultados (J. Clarke, 1976; S. Walston e J. Dolanski, 1976; C. Couraud, 1985; Onoratini, 1985; W.R. Ambrose

Pinturas sobre o suporte rochoso

| OS PIGMENTOS | | | DEPÓSITOS | AS PINTURAS | | | |
|--|--|--|--|--|---------------------------------|---------------------|-----------------------------------|
| Identificação e levantamento das diferentes cores: | Origem e datação | Técnica de preparo | Conservação | Técnica de execução | Casos de superposição | Casos de repinturas | Relação com escavações |
| <ul style="list-style-type: none"> • O por que das diferentes tonalidades • Misturas? • Diferenças de matéria-prima? • envelhecimento? | dos pigmentos fontes de matéria-prima | dos pigmentos utilizados como pigmento | relação entre pigmento e suporte rochoso pigmento e depósitos de alteração principais agressões: <ul style="list-style-type: none"> • degradação do pigmento • degradação da superfície rochosa • fatores climáticos • destruição antrópica | duplo contorno, contorno de cor diferente de preenchimento | ordem de execução dos grafismos | | materiais coletados como pigmento |

e J. M. J. Mummery, 1987, Lorblanchet, 1988) não fornecem informações satisfatórias sobre o emprego de ligantes. Eles chamam atenção apenas à ausência de matéria orgânica nas amostras analisadas.

Em nosso trabalho consideramos também a possibilidade de eventuais misturas de corantes para obter tonalidades intermediárias.

D. Buisson, M. Menu, G. Pinçon e P. Walter (1989) revelaram a existência de cargas (biotita)

em pigmentos vermelhos (hematita) e pretos (óxido de manganês) em peças gravadas e pintadas de material ósseo da gruta de *La Vache* – França.

O estudo da técnica de realização dos grafismos permite estabelecer a ordem de execução dos desenhos. Podemos também discernir a ordem de elaboração das pinturas bicromas, ou seja, que apresentam um contorno de cor diferente daquela do preenchimento (Fig. 2). O que foi executado primeiro, o contorno ou o preenchimento? Nos in-



Fig. 2 — Toca do Baixão da vaca.



Fig. 3 — Toca do Arapoá do Perna.

terrogamos também sobre eventuais casos de repintura.

Estas análises podem contribuir também na definição das unidades dos grafismos puros. Por exemplo, se temos uma representação de cinco traços verticais, a unidade é representada por cada um dos traços ou pelo conjunto deles? A unidade corresponde ao elemento ou à combinação dos elementos?

A análise das superposições de pinturas fornece dados para o estabelecimento de limites de uma figura, e de indícios sobre a cronologia relativa de elaboração das obras.

A diferença de tonalidade observada no preenchimento de determinadas figuras (Fig. 3) é intencional? Terá sido efetuada pelo mesmo indivíduo ou o mesmo grupo? Ou será o resultado de ocupações sucessivas de um mesmo sítio? Ou se trata simplesmente de um envelhecimento natural do pigmento e de sua evolução físico-química?

As superposições são intencionais? Ou ainda, o sentido de unidade gráfica pode ser modificado pela superposição?

As substâncias coloridas evidenciadas ao longo das escavações arqueológicas permitem a formulação de hipóteses sobre a datação das pinturas parietais. Um estudo comparativo entre a composição físico-química destas substâncias e a das pinturas será efetuado a fim de verificar a existência ou não de identidade.

Com relação aos traços de ocre observados em blocos caídos da parede, nos interrogamos sobre sua origem. Foram pintados pelo homem ou são simplesmente resultado de impregnações naturais?

Somos conscientes do papel que pode ter a presença de depósitos em contato com os pigmentos. Quais as relações existentes entre os de-

pósitos e os pigmentos? Que danos podem causar aos pigmentos ou a superfície rochosa? Será que estes depósitos exercem influência sobre a variação de tonalidade?

No estudo das paredes, podemos também nos interrogar sobre os depósitos animais, vegetais e minerais e nos questionar se eles já estavam ali no momento da execução das obras rupestres. Será que o homem pré-histórico pode utilizar ou recusar utilizar um depósito natural na sua composição pictural? Pode ele trabalhar com as oposições das tintas devido aos depósitos? Pode ele escolher um fundo claro que tinha uma cor integrável em sua composição de pinturas? Ou pode ele recusar utilizar uma parede ou uma parte da parede justamente por causa de um depósito?

Em última análise, tratamos de problemas ligados a localização de jazidas minerais que serviram de matéria-prima aos pintores pré-históricos para fabricarem seus pigmentos. Os pigmentos pré-históricos foram comparados às substâncias naturais (ocres, argilas, calcários, etc.) presentes nas jazidas.

Do ponto de vista da conservação, estudos sobre a degradação dos pigmentos com relação à composição química das cores serão também realizados. Assim como os fatores responsáveis pela deterioração de alguns sítios:

- degradação natural (climáticas, biológicas, geológicas, etc);
- degradação ligada ao vandalismo.

Métodos arqueométricos utilizados

Dada a importância excepcional do patrimônio arqueológico da região de São Raimundo Nonato

propusemos aqui desenvolver um método arqueométrico adaptado ao estudo de sua arte rupestre.

Este estudo é baseado em técnicas utilizadas desde 1984 por J. Brunet, J. Vouvé e P. Vidal e aperfeiçoadas pelo Laboratoire de Recherche des Monuments Historiques (L.R.M.H.) – França.

A organização deste trabalho constou das seguintes etapas:

1) Trabalho de Campo

- descrição do abrigo;
- registro e levantamento das figuras rupestres;
- coleta de amostras acompanhada de levantamento fotográfico antes e depois da amostragem.

2) Trabalho de campo e laboratório

- identificação e descrição das pinturas, pigmentos e superposições;
- patologias do suporte e dos pigmentos;
- projetos de intervenção.

3) Trabalho de laboratório

- exame das amostras na lupa binocular;
- estudo estratigráfico;
- testes microquímicos;
- análise por espectrometria de microfluorescência X;
- análise por espectrofotometria infra-vermelho;
- análise por microscopia eletrônica com microsonda acoplada.

Resultado das análises

Neste trabalho foram estudadas 180 amostras provenientes de nove sítios arqueológicos da região do Parque Nacional Serra da Capivara (Toca do Boqueirão do Sítio da Pedra Furada, Toca do Baixão da Vaca, Toca do Perna I, II e IV, Toca do Arapoá do Perna, Toca do Vento, Toca da Extrema II e Toca da Janela da Barra do Antonhão).

Estas amostras foram coletadas das pinturas rupestres, das jazidas naturais próximas aos sítios, dos depósitos de alteração ou das escavações arqueológicas. Apresentaremos aqui, a título ilustrativo, apenas um exemplo de cada cor e de cada tipo de amostra (pigmento, ocre natural, substância colorida coletada nas escavações).

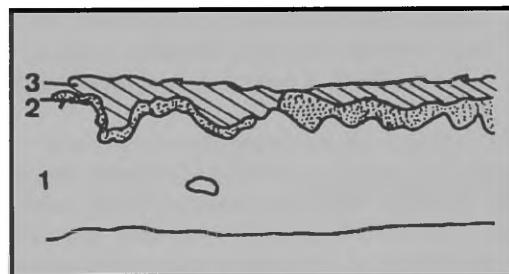
O exame de camadas estratigráficas e as análises por espectrometria de fluorescência X,

espectrofotometria infra-vermelho e por microscopia eletrônica revelou a seguinte composição físico-química para os pigmentos e substâncias coloridas coletadas nas escavações arqueológicas.

Pinturas sobre o suporte rochoso

I. Pigmento vermelho

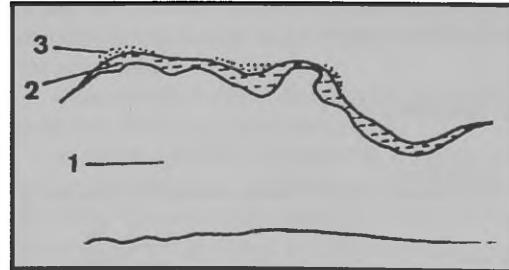
B.P.F.88.02



1. camada branca composta de grãos de quartzo;
2. camada vermelha, espessa de 116 µm, composta de uma mistura de ocres de diferentes tonalidades (Fe, Ca, S, Ti e P) e de grãos de quartzo de 58 µm de diâmetro;
3. camada branca, espessa de 120 µm, de um produto de alteração que recobre o pigmento.

II. Pigmento amarelo

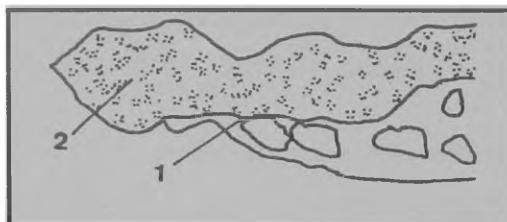
B.P.F. 89.12



1. camada branca, formada de grãos de quartzo;
2. camada amarela com 70 µm de espessura, formada de ocre amarelo e de grãos de quartzo de aproximadamente 15 µm de diâmetro;
3. camada vermelha, descontínua, de ocre vermelho (Fe, Ca, Ti, K e S) com aproximadamente 15 µm de espessura.

III. Pigmento cinza

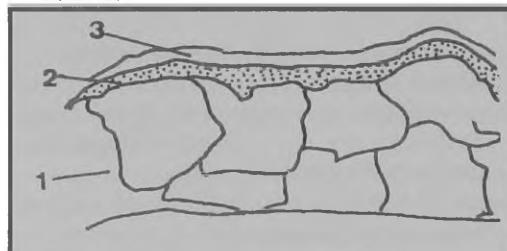
B.P.F. 88.43



1. camada branca, composta de grãos de quartzo e de uma substância esbranquiçada;
2. camada cinza com 200 µm de espessura, formada de pequenos pontos vermelho escuro de ocre (Fe, Si, K, S e Ti) e de uma substância branca (kaolinita).

IV. Pigmento branco

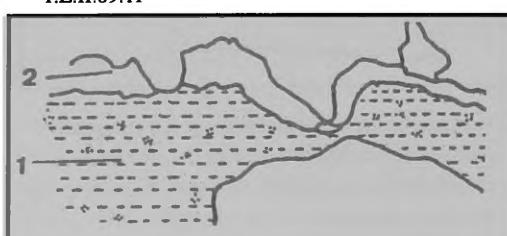
B.P.F.88.44



1. camada branca formada de grãos de quartzo e de uma substância esbranquiçada;
2. camada de 90 µm de espessura, constituída de uma mistura de ocres escuros (hematita);
3. camada branca (Ca, Ti, K, S e Si), espessa de 20 µm.

V. Pigmento preto

T.E.II.89.11

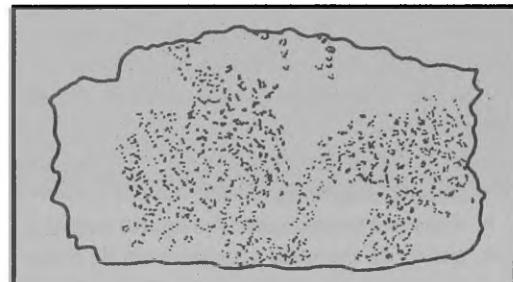


A observação no microscópio eletrônico permitiu a identificação de ossos queimados e triturados.

Depósitos de alteração

I. Depósito vermelho

B.P.F.88.03



Camada única (nitrato, silicato, óxido de alumínio), espessa de 600 µm, composta de grãos de quartzo de 290 µm de diâmetro e de incrustações de ocre vermelho escuro (hematita).

II. Depósito amarelo

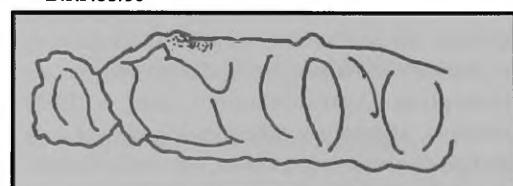
T.A.P. 88.04



1. camada amarelada formada de grãos de quartzo com uma substância amarela;
2. camada contínua branca (Ti e Ca) espessa de 30 µm formada de um depósito de alteração, no lado esquerdo observa-se a superposição de uma substância alaranjada (ocre alaranjado).

III. Depósito branco

B.P.F.88.10



Camada única esbranquiçada (oxalato de cálcio, silicato, sulfato de cálcio), espessa de 600 µm, com-

posta de grãos de quartzo de 450 µm de diâmetro; na parte superior da amostra observa-se pigmento vermelho (hematita).

Substâncias coloridas encontradas nas escavações arqueológicas

I. Substância vermelha

B.P.F. 82.1406



Mistura de ocores vermelhos(Fe, Ti, Ca, S e Si) com pequenos cristais de quartzo (29 µm, 75 µm).

II. Substância cinza

T.P.I. 87.8891



Mistura de uma substância cinza (kaolinita) com pequenos pontos vermelhos (hematita: Fe, Ca, K e Si) e alaranjados.

Terras e argilas coletadas próximo aos sítios

I. Vermelho

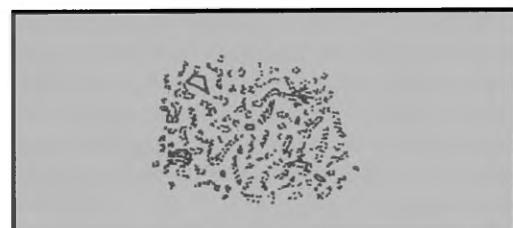
Brejo.89.01



Mistura de ocores vermelho, alaranjados e amarelo. Presença de cristais de quartzo de diferentes espessuras (580 µm, 460 µm, 270 µm).

II. Cinza

Gris Zabelê



É formado de silício e ferro com traços de alumínio, potássio, cálcio e titânio.

Discussão dos resultados

Com relação aos problemas de repartição das figuras pudemos estabelecer a relação de identidade e não-identidade entre várias amostras. Por exemplo, as amostras B.P.F.88.12 e B.P.F.88.13 são na realidade o mesmo pigmento. Isto significa que a pintura e os retoques devem ter sido feitos pela mesma pessoa. O interesse era o de desenhar um peixe com todos os detalhes.

O estudo estratigráfico mostrou inversões de camadas com relação às observações de campo. Para o B.P.F.88.20 observamos no campo que a figura amarela recobria a vermelha mas no laboratório o inverso foi observado.

As amostras T.A.P.88.05 (vermelho escuro) e T.A.P.88.06 (vermelho claro) foram efetuadas sobre a mesma figura em dois locais de tonalidade diferentes. Eles não apresentaram a mesma composição química elementar. A figura original foi desenhada em vermelho escuro; após a descamação da parte traseira da figura, um vermelho mais claro foi acrescentado.

Com relação à ordem de execução das figuras pudemos observar os seguintes casos:

A amostra B.P.F.88.28 permitiu estabelecer a ordem de elaboração desta figura. No local onde foi retirada a amostra (contorno vermelho) foi encontrada pintura branca. O preenchimento em branco do corpo deste desenho foi feito antes do contorno vermelho. O estudo estratigráfico mostrou também que abaixo desta camada branca do preenchimento encontram-se vestígios de ocre vermelho, o que nos levou a nos interrogar se não se trataria de um caso de retoque.

Segundo a composição química elementar é possível dizer que podemos ter diferentes tipos de

pigmentos vermelhos. Todos são ocres (óxido de ferro) mas apresentam diferentes elementos traços. Concluímos, portanto, que os homens pré-históricos de tradições diferentes (etnias diferentes) e em épocas diferentes iam procurar a matéria-prima necessária à fabricação de seus pigmentos vermelhos sobre as mesmas jazidas de ocre, ou que os homens pertencentes à uma mesma tradição (mesma etnia) poderia ir procurar a matéria-prima em jazidas diferentes.

O exame no microscópio óptico mostrou que as camadas vermelhas de pigmentos da tradição Nordeste estilo Serra Branca apresentam sempre mesma espessura e mesmo diâmetro de cristais de quartzo presentes. A diferença de tonalidade nos pigmentos vermelhos está ligada à quantidade de matéria corante e não à composição química.

Com relação aos exames e análises de fragmentos de substâncias cinzas encontradas nas camadas arqueológicas da Toca do Perna I pudemos discernir as substâncias que foram utilizadas como pigmentos das que provavelmente não se tratavam de pigmento.

Os pigmentos cinzas da Toca do Baixão do Perna I são idênticos e tem a mesma composição química elementar que a substância cinza (T.P.I.86.8891) encontrada em uma camada arqueológica durante as escavações deste sítio.

O resultado das análises de terras e argilas naturais coloridas revelou que uma amostra (Brejo 89.01) tem uma composição química elementar semelhante à de três amostras do B.P.F. Isto significa que o homem pré-histórico pode ter utilizado os ocres da Toca do Brejinho II para preparar seus pigmentos.

Da mesma maneira, os pigmentos cinzas foram efetuados com argilas cinzas do Zabelê.

Nós pensamos, no terreno, que certos desenhos brancos poderiam ter sido elaborados com os depósitos brancos que precipitam na parede rochosa dos sítios. A análise por espectrofotometria infravermelha do depósito e dos pigmentos revelou, no entanto, que não se tratam das mesmas substâncias.

Os resultados das análises físico-químicas permitem planejar futuros estudos sobre a datação absoluta de pigmentos. Por exemplo, T.E.II.89.11 e T.E.II.89.12 são constituidos de carvão animal, o que permite proceder a datações C-14 com o auxílio de um acelerador de partículas.

O estudo estratigráfico evidenciou uma estratigrafia muito complexa para algumas amostras da Toca do Baixão da Vaca. Pudemos observar

uma primeira camada vermelha de pigmento recoberta por um depósito de alteração branco, depois uma nova camada vermelha de pigmento, ela também recoberta por uma camada de depósito de alteração. Não observamos traços de ocre vermelho misturados à camada do depósito, não devendo portanto se tratar de uma migração do pigmento, mas sobretudo de antigas pinturas, ou mesmo de um caso de repintura de uma figura antiga.

Com relação ao estado de conservação das obras parietais do Sudeste do Piauí podemos dizer que inúmeros agentes atuam acelerando a destruição destas obras. Dentre outros, citamos os ninhos de vespas, galerias de termitas, eflorescências de sais, etc.

O estudo de camadas estratigráficas revelou que existem amostras onde o depósito de alteração recobre a camada de pigmento e que em outros é observado o inverso. Em alguns casos a camada de depósito ajuda até na proteção da camada de pigmento. Nos casos onde o pigmento se encontra sobre um depósito de alteração ele é muito mais degradado e frágil. Em um único caso (B.P.F.88.02) constatamos que o pigmento infiltrou na camada do depósito de alteração.

A análise química dos depósitos de alteração brancos revelou uma grande variação na composição química destes produtos, mesmo quando eles encontram-se próximos. Alguns são formados de silicato, oxalato e nitrato outros são uma mistura de silicato, oxalato e sulfato, ou ainda encontramos alguns formados de aragonita, gipsita semi-hidratada e zeolitos.

Para a Toca do Baixão do Perna I, a análise microbiológica revelou a existência de algas. É preciso intervir imediatamente neste sítio para evitar a proliferação destes microorganismos

Conclusão

As amostras estudadas apresentam uma camada estratigráfica em geral simples. Os pigmentos foram aplicados seja diretamente sobre o suporte, seja sobre uma camada branca de depósito de alteração. Não houve uma preparação particular do suporte para receber as pinturas.

As camadas de pigmento são de espessura variável, contínuas ou descontínuas, densas com concentrações pontuais de corantes e em geral recobertas por um depósito de alteração mais ou menos contínuo.

Certos corantes evidenciados nas escavações arqueológicas assim como os pigmentos das pinturas pré-históricas têm o aspecto de uma pasta homogênea formada essencialmente de ocre com alguns grãos de quartzo de pequena espessura. Enquanto que os ocreas e argilas coletados nas jazidas próximas aos sítios apresentam uma maior quantidade de cristais de quartzo e estes de maior espessura. Isto nos sugere que antes de sua utilização, estas substâncias coloridas sofreram um tratamento especial para eliminar os grãos de quartzo. A localização exata das fontes de ocre é difícil de precisar pois elas são numerosas em torno dos sítios. Mas pudemos determinar que os pigmentos cinzas são provenientes de jazidas do povoado Zabelê.

As diferentes tonalidades observadas para os pigmentos vermelhos (claro, médio e escuro) não são homogêneas e no microscópio óptico observamos pontos mais ou menos concentrados. Na realidade, os pigmentos vermelhos são formados de uma mistura de ocre vermelho, alaranjado, amarelo e marrom. E a variação de tonalidade do vermelho está ligada à quantidade mais ou menos importante de matéria corante sobre a superfície rochosa. Em geral, o pigmento se concentra nas depressões da superfície rochosa; o que deixa a tonalidade do vermelho mais escura.

Pudemos constatar que as pinturas pretas da Toca da Extrema II foram obtidas a partir da Trituração e calcinação de ossos. O que é inédito para o Brasil, pois, até o presente, as pinturas pretas eram consideradas como sendo formadas de carvão vegetal ou de óxido de manganês.

A análise dos depósitos de alteração mostra uma grande complexidade. Obtivemos resultados variáveis para amostras efetuadas sobre uma mesma zona.

Estas análises permitiram diferenciar os vestígios de pinturas rupestres e os restos de origem animal (ninho de insetos).

Um certo número de observações de ordem metodológica se impõem no que concerne a amostragem e as técnicas de análise utilizadas. Para a análise de figuras é necessário efetuar duas ou três amostragens em pontos distintos de uma mesma figura, para ver se a composição do pigmento é uniforme e verificar a presença dos mesmos elementos maiores, menores e traços.

No que concerne as técnicas de exames e análises trabalhadas, sublinhamos a importância das informações dadas no estudo estratigráfico, sobretudo a evidenciação de ordem de execução de grafismos, casos de repinturas e superposição de grafismos. Sobre os métodos de análise destacamos a espectrometria de Fluorescência de raios X como a mais importante para o nosso estudo pois ela fornece, sem destruir, a composição química elementar das amostras.

Esta nova metodologia abre novas perspectivas de estudo para a arte rupestre de uma região, mas ela não pode ser feita aleatoriamente. A amostragem é um ato essencial para o estudo do pigmento ou do produto de alteração e só pode ser feito por um especialista. Um certo número de regras têm que ser seguidos. "Não retiramos amostras por nada, mas para resolver problemas bem precisos" (J. BRUNET – L.R.M.H. – França). Um exame preliminar da área e das figuras a serem estudadas é imprescindível. Assim é preferível operar amostragem em zonas com pinturas já destruídas.

Em geral as técnicas de exame e análise utilizadas para este tipo de estudo necessita apenas de alguns miligramas de amostras, quantidades maiores são inúteis.

SOARES MENESSES LAGE, M.C. Chemical analysis of pigments in Brazilian rock art (Piaui). *Rev. do Museu de Arqueologia e Etnologia*, São Paulo, Suplemento 2: 89-101, 1997.

ABSTRACT: The purpose of this article is to present new perspectives in the study of rock art in Southeastern Piauí, Brazil. Our main goal was to detect, through chemical analysis, the composition of pigments, their superposition, the chemical composition of the different colours, the sources of the different pigments and the relations established between pigments and the underlying rock support as well as associations with defined stratigraphical layers. Our study affects also the preservation of these paintings.

UNITERMS: Rock art — Chemical analysis of pigments — Preservation of rock paintings.

Referências bibliográficas

- BALLET, O.
- 1976 *Prospectives d'Analyses Physiques pour l'Étude de Pigments de Lascaux*, Paris, 5 p. dactyl.
- BALLET O.; BOCQUET A.; BOUCHEZ R.; COEY J. M. D.; CORNU A.
- 1979 "Étude Technique de Poudres Colorées de Lascaux", *Lascaux Inconnu, XIIe supplément à Gallia Préhistoire*, CNRS, Paris: 171-174.
- BALLET, O.
- s.d. *L'analyse des Matériaux Préhistoriques à l'Echelle Atomique. Le Cas des Colorants Rupestres*, 11 p. dactyl.
- BECK, C.W.
- 1974 *Archaeological chemistry*, American Chemical Society, Washington: 254 p.
- BROTHWELL, D.
- 1971 The Study of Archaeological Materials by Means of the Scanning Electron Microscope; an Important New Field, D. Brothwell e E. Higgs (Eds.), *Science in Archaeology*, London: 564-566.
- BROTHWELL, D.; MOLLESON, T.; GRAY P.; HARCOURT, R.
- 1971 The Application of X-Rays to the Study of Archaeological Materials, D. Brothwell e E. Higgs (Eds.), *Science in Archaeology*, London: 513-525.
- BRUNET, J.; DEMAILLY, S.; VIDAL, P.
- 1987 Analyses de Prélèvements des Peintures des Abris Peints du Plateau du Tadilahine (Tassili N'Ajjer) Algérie, Comité de l'ICOM pour la Conservation, Sydney: 1-8.
 - 1984 Etude de Prélèvements de Peintures Rupestres du Tassili N'Ajjer (Algérie), *Acts du Comité de l'ICOM pour la Conservation*, vol. II: 241-246.
- BUISSON, D.; MENU, M.; PANÇON, G.; WALTER, Ph.
- 1989 Les objets colorés du paléolithique supérieur cas de la grotte de la Vache (Ariège), *Bulletin de la Société Préhistorique Française*, 86/6: 183-191.
- CABRERA-GARRIDO, J. M.
- 1978 Les Matériaux de Peinture de la Caverne d'Altamira, Comité pour la Conservation de l'ICOM, 5ème Réunion Triennale, Zagreb: 1-9.
- CLARKE, J.; NORTH, N.
- 1989 *Post estuarine rock art in Kakadu National Park pigment composition*, Rapport non publié du Australian National Parks & Wildlife Service, Canberra, 19 p.
- COSTA, G.M.; JESUS FILHO, N.F.; DE MOURA, M.T.T.; PROUSS, A.
- 1989 Pigmentos minerais e corantes pré-históricos, *Dédalo*, São Paulo: 362-373.
- COURAUD, C.
- 1976 *Étude des Techniques de Peintures et Gravures Préhistoriques*, Mémoire de l'Ecole des Hautes Etudes en Sciences Sociales, Paris, 2 vol.: 441.
 - 1978 Observation sur la Proximité des Gîtes minéraux Colorants et des Gisements à Peintures Préhistoriques de l'Ariège, *Bulletin de la Société Préhistorique Française*, 75, (7): 201-202.
 - 1981 Techniques de Peintures Préhistoriques, Expériences, *Recherche et Culture*: 3-6.
 - 1988 Pigments utilisés en préhistoire, provenance, préparation, mode d'utilisation, *L'anthropologie*, 92, (1), Masson: 17-28.
- COURAUD, C.; EMPERAIRE, A.L.
- 1979 Les Colorants, *Lascaux Inconnu, XIIe supplément à Gallia Préhistoire*, CNRS, Paris: 153-169.
- COURAUD, C.; INIZAN, M.L.
- 1980 Couleur et Technique, *Préhistoire-Ethnologie*, 5 p. dactyl.
- DELAMARE, F.
- 1983a Les peintures murales romaines de l'Acropole de Lero: étude physico-chimique et colorimétrique des fonds verts et des blancs, *Revue d'archéologie*, 7: 71-84.
 - 1983b "Les peintures murales romaines de l'Acropole de Lero: étude physico-chimique et colorimétrique des rouges et des violets d'hématite", *Revue d'Archéologie*, 7: 85-98.
- DEMAILLY, S.
- 1990 Premiers résultats de l'étude des peintures rupestres concernant la Grotte de Lascaux, *Journées Internationales d'Étude sur la Conservation de l'Art Rupestre*: 101-116, Périgord
- FORMENTI, F.; POPLIN, F.
- 1980 Analyse des matières organiques végétales ou animales, *Dossiers de l'archéologie*, 42: 47-51.
- FRANÇAIX, J.; HURTEL, L.
- 1980 La spectroscopie d'émission dans l'ultraviolet et l'analyse des objets métalliques, *Dossiers de l'archéologie*, 42: 8-12.
- GASCO, J.
- 1985 Histogrammes et dates radiocarbone, *Bulletin de la Société Préhistorique Française*, 82/4: 108-111.
- GIOT, P. R.; LANGOUET, L.
- 1979 Méthodes de datation en archéologie, *Dossiers de l'archéologie*, 39: 46-49.
- JANOT, C.; DELCROIX, P.
- 1980 Caractérisation de Matériaux Archéologiques par Spectrométrie Mössbauer, *Notes et Monographies Techniques*, Laboratoire de

- Physique du Solide de Nancy, Centre de Recherche Archéologiques, 4: 10-23.
- LAHANIER, CH. et al.
- 1984 Les Méthodes Scientifiques dans l'Étude et la Conservation des Oeuvres d'Art, *École du Louvre, L.R.M.F., La documentation française*, Paris: 53-151.
- LAHANIER, CH. et al.
- 1980 Méthodes d'Analyse, *catalogue de l'exposition la vie mystérieuse des chefs d'oeuvres, La Science au Service de l'Art*, Réunion des Musées Nationaux, Paris: 306-317.
- LANGOUET, L.
- 1988 L'archéométrie, *Encyclopædia Universalis*, vol. 2, Paris: 538-540.
- McCONNELL, A.
- 1987 Pigment analysis for the authentication of the aboriginal paintings at bunjils cave, western Victoria, *Archaeometry: further Australasian studies*, Department of prehistory, Research School of Pacific Studies, The Australian National University, Canberra: 43-56.
- MÜNSSELL BOOK OF COLOR
- Neighboring Hues Edition, Baltimore, 1970.
- ONORATINI, G.; PERINET, G.
- 1985 Données Minéralogiques sur les Colorants Rouges Préhistoriques de Province: démonstration que certains d'entre eux ont été obtenus par calcination de goethite, *C.R. Acad. Sc. de Paris*, 301, s. II, 2: 119-124.
- PEREZ, R. C.; LOPES DE PAULA, F.
- 1983 Métodos de análise mineralógica, petrográfica e físico-química aplicados ao estudo de sinalações rupestres e artefatos líticos e cerâmicos: algumas considerações e aplicações práticas, *Arquivo do Museu de História Natural*, VIII-IX, Minas Gerais: 191/207.
- PHILIPPOT, J.-C.; DELCROIX, P.
- 1972 Analyses non destructives d'éléments majeurs et de traces – étude de cinq céramiques médiévales, *Notes et monographies techniques*, CNRS, 16 p.
- RENFREW, C et al.
- 1982 Future directions in archaeometry. Round Table. Twenty-first Symposium for Archaeometry (18-22/mai/1981), Smithsonian Institution, New York.
- SOARES MENESSES LAGE, M.C.
- 1987 *Relevés des techniques d'analyses physico-chimiques applicables aux pigments d'art rupestre du sud-est de l'état du Piaui-Brésil*, Mémoire pour l'obtention du D.E.A., Université de Paris I – Panthéon, Sorbonne, Paris, 81 p.
- 1990 *Étude Archeométrique de l'art rupestre du sud-est de l'état du Piaui-Brésil*, tese de doutorado, Université de Paris I – Panthéon, Sorbonne, Paris, 407 p.
- SOLEILHAVOUP, F.
- 1986 Les surfaces de l'art rupestre en plein air: relations avec le milieu biophysique et méthodes d'étude, *L'anthropologie*, Paris, 90, (4), Masson: 743-782.
- STOS-FERTNER, Z.; HEDGES, R.E.M.; EVELY, R.D.G.
- 1979 The application of the XRF-XRD method to the analysis of the pigments of minoan painted pottery, *Archaeometry*, 21, (2): 187-194.
- WAINWRIGHT, I.N.T.; TAYLOR, J.M.
- 1978 On the Occurrence of a Parallel Pigment Layer Phenomenon in the Cross-Sectional Structures of Samples From Two Rock Art Painting Sites in Canada, C. Pearson (Ed.) *Conservation of Rock Art*, I.C.C.M., Sydney: 29-31.
- WALKER, N.J.
- 1987 The dating of Zimbabwean rock art, *Rock Art Research*, 4 (2): 137-149.