

Universidade Federal do Piauí
Centro de Ciências da Natureza
Programa de Pós-Graduação em Arqueologia

Heralda Kelis Sousa Bezerra da Silva

**Análise químico-mineralógica de ocre e a busca por
correlações arqueológicas com os pigmentos de pinturas
rupestres do sítio Pedra do Cantagalo I**

Teresina
2018

UFPI-CCN/PPGArq. 032^a

D. 032^a

Heralda Kelis Sousa Bezerra da Silva

**Análise químico-mineralógica de ocre e a busca por
correlações arqueológicas com os pigmentos de pinturas
rupestres do sítio Pedra do Cantagalo I**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Arqueologia do Centro de Ciências da Natureza da Universidade Federal do Piauí, como requisito parcial para a obtenção do grau de Mestre em Arqueologia.

Orientador:
Luis Carlos Duarte Cavalcante

Coorientador:
José Domingos Fabris

Teresina

2018

FICHA CATALOGRÁFICA
Serviço de Processamento Técnico da Universidade Federal do Piauí
Biblioteca Setorial do CCN
Bibliotecária: Caryne Maria da Silva Gomes Idzi

S586a Silva, Heralda Kelis Sousa Bezerra da.
Análise químico-mineralógica de ocres e a busca por correlações arqueológicas com os pigmentos de pinturas rupestres do sítio Pedra do Cantagalo I / Heralda Kelis Sousa Bezerra da Silva. – Teresina, 2018.
105f.: il.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Piauí, Centro de Ciências da Natureza, Pós-Graduação em Arqueologia, 2018.
Orientador: Prof. Dr. Luis Carlos Duarte Cavalcante.
Coorientador: Prof. Dr. José Domingos Fabris.

1. Arqueologia. 2. Análise Arqueométrica 3. Espectroscopia Mössbauer. 4. Ocres. 5. Piripiri – Piauí – Brasil.
I. Título.

CDD 930.1



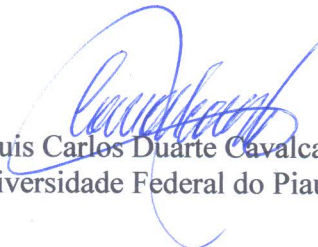
MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PIAUÍ
CENTRO DE CIÊNCIAS DA NATUREZA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ARQUEOLOGIA
Campus Universitário Ministro Petrônio Portella, Ininga
Teresina, Piauí, Brasil CEP 64049-550
e-mail: pgarq@ufpi.edu.br telefone: (86) 3215-5723

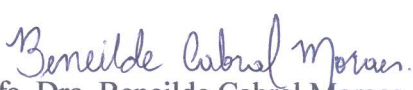



**“Análise químico-mineralógica de ocre e a busca por correlações
arqueológicas com os pigmentos de pinturas rupestres do sítio Pedra do
Cantagalo I”**

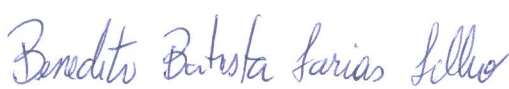
Heralda Kelis Sousa Bezerra da Silva

Dissertação aprovada pela banca examinadora constituída pelos Professores:


Prof. Dr. Luis Carlos Duarte Cavalcante – Orientador
Universidade Federal do Piauí (UFPI)


Profa. Dra. Beneilde Cabral Moraes
Universidade Estadual do Piauí (UESPI)


Prof. Dr. Vicente Galber Freitas Viana
Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Piauí (IFPI)


Prof. Dr. Benedito Batista Farias Filho
Universidade Federal do Piauí (UFPI)

Teresina, 28 de fevereiro de 2018.

Dedico a Deus, por me ter dado duas famílias, uma de sangue e outra do coração, que estão sempre torcendo e dando-me carinho, e a meus amigos, pela atenção e companheirismo.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus, por estar sempre no meu caminho de alguma forma, dando-me força para seguir adiante.

Aos meus pais, Rosa Helena e Pedro Bezerra, por acreditarem em mim e por serem minha fortaleza, em que posso me abrigar e me sentir protegida.

Aos meus irmãos, Michelli e Haroldo, pelo carinho e por me incentivarem nos momentos de angústia.

Às minhas sobrinhas, Maria Luiza e Agahta Vitória, que chegaram para alegrar a família e espalharem amor, pelo simples jeito de sorrir e pelo abraço apertado, quando chegam.

Aos meus cunhados, Fábio e Keyllane, que vieram para somar na família, antes pequena e agora aumentada.

Aos meus irmãos de coração, André Gonçalves, Árlon Facynek, Benedito Filho, Bruno Mesquita e Igor Linhares, cada qual com uma personalidade diferente, mas todos sempre prontos para proteger, serem companheiros, darem conselhos, se necessário, e compartilharem momentos inesquecíveis, que estão para sempre registrados em meu coração.

Ao meu orientador, Luis Carlos Duarte Cavalcante, um príncipe de postura séria, mas que tem um coração do tamanho do mundo, sempre pronto para ajudar, não só a mim, mas a todos que o cercam, seja dando conselhos, ou puxões de orelha, para evitar que se faça as coisas erradas. A ele só tenho a agradecer, pelos ensinamentos diários e pelo afeto a duras penas conquistado, coisas aparentemente simples, porém impagáveis, por serem de valor incomensurável.

Ao meu coorientador, José Domingos Fabris, um ser humano de essência sem igual que, como ninguém mais, sabe tornar os ensinamentos simples e compreensíveis, fáceis de se apreender. Ao Prof. Fabris também sou grata por possibilitar a realização da etapa Sanduíche do Mestrado em Arqueologia, sob a supervisão dele e do Prof. Luis Carlos Duarte Cavalcante, no período de 30 de janeiro a 28 de março de 2017, na Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG) e no Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear (CDTN), em Belo Horizonte, Minas Gerais, e na Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri (UFVJM), em Diamantina, Minas Gerais.

A Sônia Maria Campelo Magalhães, uma flor que apareceu no meu caminho como um anjo que veio para proteger, alegrar os dias tristes, dar conselhos e proporcionar momentos de aprendizado que permanecerão salvaguardados na memória.

A Laize Carvalho, pelo carinho e apoio nos momentos de aflição.

A Renata Quaresma, Sara Cristina e Andressa Vieira, pela afetuosa amizade.

Aos amigos que conquistei mais recentemente: Weverton Lima, Lucas Vitorino, Lucineide Marquis, Pedro Victor, Karla Bianca, Daniel Ribeiro (Dany Boy), Bruna Brito, Victor Hugo e Reginaldo Alencar. Vocês são companhias preciosas!

Às professoras: Amparo, Verônica e Conceição Lage, pelos ensinamentos e carinho.

Aos colegas do Mestrado em Arqueologia: Ana Joaquina, Anna Gabriella, Anne Kareninne, Bianca Pimentel, Dalina Diógenes, Ennyo Lurrik, Heloísa Bitu, Jéssica Gadelha, Juan Marcelo, Loriane Rocha, Ludiane Vilela, Mauro Rodrigues, Rosivânia Aquino, Ruan Nery, Shirley Martins, Vanessa Iguatemy, Waldyr Borim, pela agradável convivência.

Ao professor José Domingos Ardisson, pela acolhida no Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear e pela realização das medidas Mössbauer em baixa temperatura, em Belo Horizonte, Minas Gerais.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pela concessão da Bolsa de Mestrado, essencial ao desenvolvimento desta pesquisa.

Ao Luiz Carlos da Silva (CDTN), pelas medidas de EDXRF; ao Abraão J. S. Viana (UFVJM), pelas medidas de CHN; ao José Joaquim de Sá Teles (UFVJM), pelas medidas de DRX; ao Departamento de Química da UFMG, pelas medidas de FTIR; ao Luciano Clécio Brandão Lima (UFPI), pelas medidas de DRX; ao João Batista Santos Barbosa (CDTN), pelas medidas de DRX.

Aos funcionários: Ana Maria, Antônio dos Santos (Seu João), Antônio José (Seu Mendes), David Capucho, Francieli Araújo (Cielly), Francisco das Chagas, Francisco José Filho, Joabe Martins, Luciana Almeida, Maria das Graças (dona Graça), Maria Lucinete (Nety), Maria Nazaré, Margareth Virgínia, Rafael de Sousa, Ronei Rodrigues, Socorro Queiroz e Yara Hellen, por tornarem o espaço do CCN 2 um ambiente agradável, ajardinado, sempre limpo e mais seguro.

Agradeço enfim a todas as pessoas que, mesmo não estando nominalmente citadas aqui, contribuíram, direta ou indiretamente, para esta minha trajetória, da graduação ao mestrado.

A todos, muito obrigada!

RESUMO

Este trabalho foi devotado à análise arqueométrica de ocres vermelhos e amarelos do sítio arqueológico Pedra do Cantagalo I, localizado na área rural do município de Piripiri, no norte do Piauí, Brasil. Amostras desses materiais foram investigadas no laboratório por fluorescência de raios X por dispersão de energia; análise elementar de carbono por CHN; difração de raios X pelo método do pó; espectroscopia Mössbauer do ^{57}Fe nas geometrias de transmissão e de retroespalhamento de raios gama e espectroscopia de absorção no infravermelho com transformada de Fourier. Ensaio magnéticos com ímã permanente de mão também foram realizados, para se monitorar a ocorrência de minerais magnéticos. Prospecções foram efetuadas nas proximidades do abrigo rochoso, no interesse particular de se identificar jazidas fontes dos pigmentos minerais das pinturas rupestres. A composição químico-mineralógica dos ocres foi correlacionada com os dados correspondentes aos dos materiais minerais oriundos das jazidas do entorno e das camadas de tintas das pinturas rupestres das superfícies areníticas decoradas do sítio. Os dados Mössbauer obtidos para os ocres vermelhos e amarelos indicam que os materiais contêm óxidos e oxidróxidos de ferro com diferentes tamanhos de partículas, algumas relativamente grandes e com alta cristalinidade e outras menores, com campos magnéticos hiperfinos relativamente mais baixos e linhas de ressonância mais assimétricas e alargadas, apontando para frações de espécies ferruginosas com diferentes graus de substituição isomórfica do ferro por outros cátions, na estrutura cristalina dos óxidos. De modo geral, os ocres vermelhos são constituídos predominantemente por hematita, ou por uma mistura de hematita e goethita ou ainda de hematita com maghemita; quartzo, muscovita, ilita e caulinita também foram identificados. Os ocres amarelados contêm essencialmente goethita, quartzo e caulinita. Os resultados aqui obtidos mostram evidências suficientemente nítidas de que os ocres fontes dos pigmentos das pinturas rupestres foram originalmente enriquecidos, na preparação arqueológica, por concentração das espécies oxídicas ferruginosas e aluminosas, às expensas da redução quantitativa dos minerais silicatados, do material precursor diretamente retirado das jazidas. Os dados obtidos para os ocres amarelos também revelam evidências consideravelmente claras de enriquecimento das fases ferruginosas no material final (ocre amarelo), virtualmente às expensas de eliminação de minerais aluminosos, enxofrentos e fosfóreos, a partir do material geológico oriundo das jazidas. A ocorrência de material magnético em algumas amostras de ocres vermelhos e a não detecção de espécies ferruginosas correspondentes nos

pigmentos minerais das jazidas pressupõem o provável uso de aquecimento na preparação dos ocres, a partir dos precursores recolhidos das jazidas próximas ao sítio arqueológico.

Palavras-chave: Ocres. Pigmentos minerais. Óxidos de ferro. Espectroscopia Mössbauer. Arqueometria.

ABSTRACT

This archaeometric work was devoted to the chemical and mineralogical characterization of red and yellow ochres of the archaeological site Pedra do Cantagalo I, located in the rural area of the municipality of Piripiri, in the north of the Piauí state, Brazil. Samples of these materials were investigated in the laboratory for the chemical composition in the major occurring elements, by energy dispersion X-ray fluorescence; specifically, for the carbon content by CHN analyzer; the essential features of the crystallographic structure were assessed by powder X-ray diffraction; the main iron-bearing compounds were further identified by transmission and backscattering ^{57}Fe -Mössbauer spectroscopy; other structural characteristics of the minerals were obtained from measurements with Fourier-transform infrared absorption spectroscopy. Magnetic tests with a hand permanent magnet were also performed so to check for the occurrence of magnetic minerals. Field surveys were made in the neighboring of the rocky shelter site, seeking for any apparent evidence signaling the mineral source of such mineral pigments. The chemical-mineralogical composition of the ochres was correlated with corresponding data obtained from analyzing the nature of the minerals from the surrounding deposits and from the paint layers of the rupestrian paintings on the decorated sandstone surfaces of this archaeological site. The Mössbauer data collected from the red and yellow ochre samples reveal that these materials do contain iron (oxyhydr)oxides of different particle sizes, some with relatively larger sizes and high crystallinity along with a proportion of grains of relatively smaller sizes, which reflect their lower hyperfine magnetic fields and broader resonance lines. This also may mean the occurrence of these ferruginous species with different degrees of isomorphic substitution of other isomorphic cations for iron, in the crystalline structure. In general, red ochres contain predominantly hematite, or a mixture of hematite and goethite or of hematite with maghemite; quartz, muscovite, illite and kaolinite. The samples of yellow ochres, on the other side, contain essentially goethite, quartz and kaolinite. These results for the red ochres fairly show clear evidence that the ferruginous phases, as well as aluminum-containing minerals, were prepared for the enrichment in iron oxides (particularly in hematite, to obtain the red ochre), apparently at the expense of the removal of silicate minerals, from the material withdrawn from the deposits. These data for the yellow ochres also show very clear evidences of enrichment of the ferruginous phases in the final material (yellow ochre), virtually at the expense of elimination of minerals containing aluminum and of sulfur and phosphorus rich

phases, from the material coming from the mineral deposits. The occurrence of magnetic material in some samples of red ochre and the non-detection of corresponding ferruginous species in the mineral pigments of the deposits is presumably due to the use of fire-heating the ochre precursors collected from the deposits around this archaeological site.

Keywords: Ochres. Mineral pigments. Iron oxides. Mössbauer spectroscopy. Archaeometry.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 –	Estrutura cristalina da hematita.....	27
Figura 2 –	Estrutura cristalina da goethita.....	29
Figura 3 –	Estrutura cristalina da magnetita.....	30
Figura 4 –	Estrutura cristalina da maghemita.....	31
Figura 5 –	Vista parcial do sítio arqueológico Pedra do Cantagalo I.....	46
Figura 6 –	Mapa do município de Piripiri, destacando a localização do sítio Pedra do Cantagalo I.....	47
Figura 7 –	Detalhe das pinturas rupestres do sítio arqueológico Pedra do Cantagalo I.	48
Figura 8 –	Sondagem 1, sítio arqueológico Pedra do Cantagalo I.....	51
Figura 9 –	Sondagem 2, sítio arqueológico Pedra do Cantagalo I.....	52
Figura 10 –	Jazidas de pigmentos minerais do entorno do sítio arqueológico Pedra do Cantagalo I.....	54
Figura 11 –	Espectros na região do infravermelho obtidos para as amostras de ocres vermelhos.....	64
Figura 12 –	Padrões de DRX para as amostras de ocres vermelhos. Q = quartzo, H = hematita, G = goethita, I = ilita, K = caulinita.....	65
Figura 13 –	Espectros Mössbauer do ^{57}Fe para as amostras de ocres vermelhos.....	66
Figura 14 –	Espectros Mössbauer do ^{57}Fe para as amostras de ocres vermelhos.....	67
Figura 15 –	Espectros na região do infravermelho obtidos para as amostras de ocres vermelhos magnéticos.....	69
Figura 16 –	Padrões de DRX para as amostras de ocres vermelhos magnéticos. Q = quartzo, H = hematita, K = caulinita, M = muscovita.....	70
Figura 17 –	Espectros Mössbauer do ^{57}Fe para três amostras de ocres vermelhos magnéticos em temperatura ambiente, ~298 K.....	71
Figura 18 –	Espectro Mössbauer do ^{57}Fe para as amostras PCI.2014.56 e PCI.2014.124, ocres vermelhos magnéticos.....	72
Figura 19 –	Espectros na região do infravermelho obtidos para as amostras de ocres amarelos.....	74
Figura 20 –	Padrões de DRX para as amostras de ocres amarelos. Q = quartzo, G = goethita, R = rutilo.....	75

Figura 21 –	Espectros Mössbauer do ^{57}Fe para as amostras de ocre amarelos.....	76
Figura 22 –	Espectro na região do infravermelho obtido para a amostra PCI.2014.134, ocre castanho.....	77
Figura 23 –	Padrões de DRX para as amostras PCI.2014.134 (ocre castanho) e PCI.2014.157 (ocre vermelho-amarronzado). Q = quartzo, H = hematita, G = goethita, C = microclina, M = muscovita.....	78
Figura 24 –	Espectros Mössbauer do ^{57}Fe para as amostras PCI.2014.134 (ocre castanho) e PCI.2014.157 (ocre vermelho-amarronzado).....	79
Figura 25 –	Correlação por inspeção visual do padrão cromático dos ocre, em relação às tintas das pinturas rupestres do sítio Pedra do Cantagalo I.....	81
Figura 26 –	Correlação da anatomia dos espectros Mössbauer obtidos para as amostras de ocre (neste trabalho) e das camadas de tintas das pinturas rupestres (SILVA, 2015) em ~298 K. Sítio Pedra do Cantagalo I.....	82
Figura 27 –	Correlação por inspeção visual do padrão cromático da pintura rupestre amarela (PCI.2009.04) com os dos ocre castanho e amarelos. Sítio Pedra do Cantagalo I.....	84
Figura 28 –	Correlação da anatomia dos espectros Mössbauer obtidos para a pintura rupestre amarela (PCI.2009.04; SILVA, 2015) e as amostras de ocre amarelos em ~298 K.....	84
Figura 29 –	Padrões de DRX para as amostras de pigmentos minerais de jazidas. Q = quartzo, K = caulinita, M = muscovita, H = hematita, I = ilita, T = anatásio, R = rutilo, A = albita, B = anortoclásio.....	88
Figura 30 –	Padrões de DRX para as amostras de pigmentos minerais de jazidas. Q = quartzo, K = caulinita, M = muscovita, H = hematita, C = microclina, R = rutilo.....	88
Figura 31 –	Espectros Mössbauer do ^{57}Fe para as amostras de pigmentos minerais de jazidas em ~298 K.....	89

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 –	Materiais coletados na escavação do sítio arqueológico Pedra do Cantagalo I.....	53
Tabela 2 –	Amostras de ocre coletados dos sedimentos superficiais e das sondagens realizadas no sítio Pedra do Cantagalo I.....	57
Tabela 3 –	Amostras de pigmentos minerais coletados das jazidas do entorno da Pedra do Cantagalo I.....	58
Tabela 4 –	Composição química elementar para os ocre vermelhos, determinada por EDXRF, expressa em proporção em massa, na forma do óxido do elemento correspondente.....	61
Tabela 5 –	Composição química elementar para os ocre vermelhos magnéticos, determinada por EDXRF, expressa em proporção em massa, na forma do óxido do elemento correspondente.....	62
Tabela 6 –	Composição química elementar para os ocre amarelos e ocre com superfície amarela e núcleo vermelho, determinada por EDXRF, expressa em proporção em massa, na forma do óxido do elemento correspondente.....	62
Tabela 7 –	Teor de carbono para as amostras de ocre, como determinado por análise por CHN.....	63
Tabela 8 –	Parâmetros hiperfinos do ajuste numérico dos espectros Mössbauer do ^{57}Fe para as amostras de ocre vermelhos.....	67
Tabela 9 –	Parâmetros hiperfinos do ajuste numérico dos espectros Mössbauer do ^{57}Fe para três amostras de ocre vermelhos magnéticos em temperatura ambiente, ~298 K.....	71
Tabela 10 –	Parâmetros hiperfinos do ajuste numérico dos espectros Mössbauer do ^{57}Fe para as amostras PCI.2014.56 e PCI.2014.124, ocre vermelhos magnéticos.....	73
Tabela 11 –	Parâmetros hiperfinos do ajuste numérico dos espectros Mössbauer do ^{57}Fe para as amostras de ocre amarelos.....	76
Tabela 12 –	Parâmetros hiperfinos do ajuste numérico dos espectros Mössbauer do ^{57}Fe para as amostras PCI.2014.134 (ocre castanho) e PCI.2014.157	

	(ocre vermelho-amarronzado) em 80 K.....	79
Tabela 13 –	Parâmetros hiperfinos do ajuste numérico dos espectros Mössbauer do ⁵⁷ Fe para as amostras de ocre (neste trabalho) e das camadas de tinta das pinturas rupestres (SILVA, 2015) em ~298 K. Sítio Pedra do Cantagalo I.....	83
Tabela 14 –	Composição química elementar para os pigmentos minerais de jazidas do entorno do sítio Pedra do Cantagalo I, determinada por EDXRF, expressa em proporção em massa, na forma do óxido do elemento correspondente.....	85
Tabela 15 –	Composição química elementar para os pigmentos minerais de jazidas do entorno do sítio Pedra do Cantagalo I, determinada por EDXRF, expressa em proporção em massa, na forma do óxido do elemento correspondente.....	86
Tabela 16 –	Teor de carbono nas amostras de pigmentos minerais de jazidas, como determinado por análise elementar por CHN.....	87
Tabela 17 –	Parâmetros hiperfinos do ajuste numérico dos espectros Mössbauer do ⁵⁷ Fe para as amostras de pigmentos minerais de jazidas em temperatura ambiente, ~298 K.....	90

SUMÁRIO

APRESENTAÇÃO	16
1 PIGMENTOS	20
1.1 Propriedades dos pigmentos	22
1.2 Classificação dos pigmentos	23
1.3 Óxidos e oxidróxidos de ferro naturais	25
1.3.1 Hematita	26
1.3.2 Goethita	28
1.3.3 Magnetita	29
1.3.4 Maghemita	30
1.4 Ocreos	31
1.4.1 A utilização do ocre	35
1.4.2 Ocreos e arqueometria	38
2 O SÍTIO PEDRA DO CANTAGALO I	45
2.1 Aspectos gerais	45
2.2 As sondagens arqueológicas	50
2.3 Jazidas de pigmentos minerais no entorno da Pedra do Cantagalo	53
2.4 Litologia da área do sítio arqueológico Pedra do Cantagalo I	55
3 METODOLOGIA	57
3.1 Fluorescência de raios X por dispersão de energia	59
3.2 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada por Fourier	59
3.3 Difração de raios X pelo método do pó	59
3.4 Espectroscopia Mössbauer do ⁵⁷ Fe	59
3.5 Análise elementar por CHN	60
3.6 Correlação de dados	60
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	61

4.1 Ogres vermelhos	63
4.2 Ogres vermelhos magnéticos	68
4.3 Ogres amarelos	72
4.4 Ogres com superfície amarela e núcleo vermelho	76
4.5 Correlação dos dados de composição químico-mineralógica dos ogres com os dados correspondentes obtidos previamente para as camadas de tintas das pinturas rupestres do sítio Pedra do Cantagalo I	80
4.6 Pigmentos minerais de jazidas	83
4.7 Correlação dos dados de composição químico-mineralógica dos ogres do sítio Pedra do Cantagalo I com os dados correspondentes obtidos para os pigmentos minerais de jazidas do seu entorno	90
5 CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	93
REFERÊNCIAS	95
APÊNDICE A – Relação de publicações realizadas durante o desenvolvimento deste trabalho	103

APRESENTAÇÃO

O que se sabe sobre o homem pré-histórico está relatado nos livros clássicos e em artigos científicos que, revelam uma história contada com base nos vestígios deixados por grupos humanos antigos, conforme tais fragmentos testemunhais têm sido, aos poucos, evidenciados. Pode-se depreender, desses vestígios, que o homem pré-histórico soube aproveitar com destreza e harmonia os recursos naturais disponíveis, pois os artefatos encontrados em prospecção e em escavações arqueológicas, como por exemplo urnas funerárias, machados ou picoteadores feitos de pedra, e inúmeros outros tipos de instrumentos, mostram que ele se utilizava das matérias-primas disponíveis no seu ambiente de entorno e que fazia escolhas, quando se tratava de fabricar algo de que necessitava para sua sobrevivência, para a prática de rituais ou até mesmo como passatempo. Felizmente, à medida que os arqueólogos vão descobrindo esses vestígios, deixados intencionalmente ou não pelos grupos humanos pré-históricos, abrem-se possibilidades para se estudar e aprender um pouco mais sobre a vida cotidiana dos homens pretéritos.

Os registros rupestres pintados e/ou gravados são vestígios enigmáticos, pois não se sabe o porquê de terem sido deixados nas paredes e nos tetos de abrigos sob-rocha ou cavernas, em blocos rochosos isolados ou em lajedos a céu aberto, em vários tipos de suportes (arenito, granito, calcário, etc.), expostos às intempéries naturais. Alguns sítios que contêm tais registros pictóricos os exibem em uma variedade de cores. Contudo, a cor vermelha é a mais frequente. Embora sejam raros, também ocorrem casos em que gravuras rupestres são pintadas.

A tinta é uma mistura de várias substâncias, entre as quais se destacam os componentes responsáveis pela cor. O homem pré-histórico, como ser pensante que é (DESCARTES, 2001), também teve a ideia de misturar algumas “substâncias” encontradas na natureza, para obter a coloração pretendida, preparar a própria tinta e realizar suas atividades de pinturas nas rochas. Os materiais pictóricos primários, usados em misturas pelos grupos humanos pré-históricos para obter tinta, suscitam no pesquisador alguns questionamentos, notadamente sobre os componentes da tinta natural que eles utilizaram, pois antes de as indústrias criarem as tintas atuais, várias formulações tiveram que ser testadas nos laboratórios modernos, embora a maioria delas ainda seja obtida dos mesmos minerais encontrados na natureza.

Dos trabalhos científicos que tratam sobre a investigação de tintas pré-históricas consultados, a maioria está voltada para a análise arqueométrica, químico-mineralógica, dos pigmentos.

A arqueometria é um campo interdisciplinar do conhecimento que se baseia em técnicas de exames e de análises específicas, em especial das ciências naturais, como a Química, a Física e a Biologia, e possibilita a caracterização detalhada dos pigmentos das tintas utilizadas nas pinturas rupestres. Com o avanço da tecnologia analítica moderna, a arqueometria tem aumentando seu potencial interpretativo na investigação dos mais diversos tipos de materiais arqueológicos. Uma interdisciplinaridade a que se recorreu, neste trabalho, para se alcançarem os dados à construção de um modelo suficientemente consistente e seguro sobre as matérias-primas utilizadas na elaboração das tintas e sobre os procedimentos utilizados na sua preparação. Como os químicos atuais, o homem pré-histórico possivelmente realizou testes nos materiais que encontrava na natureza, até chegar à cor desejada. É notório que a cor fazia parte do seu cotidiano, pois a existência de sítios de arte rupestre, seja com predominância de tonalidades avermelhadas, ou dessas em associação com outras cores, é disso uma evidência.

O sítio arqueológico conhecido como Pedra do Cantagalo I vem sendo investigado de forma sistemática, desde outubro de 2009, sob a supervisão geral de Luis Carlos Duarte Cavalcante (CAVALCANTE et al., 2014; CAVALCANTE; SILVA; RODRIGUES, 2016), o tem proporcionado a direção do foco investigativo, sob diversos aspectos analíticos. Os ocres coletados em 2010, 2012 e 2014, do solo arqueológico sob o teto do abrigo, em prospecções em superfície e em estratigrafia, além de amostras de pigmentos minerais recolhidas de jazidas minerais existentes nas imediações da Pedra do Cantagalo, constituem-se em uma estratégia experimental, formulada com a proposta de se avaliar comparativamente esses materiais, visando identificar (i) os padrões utilizados na preparação das tintas pré-históricas; (ii) a origem dos pigmentos empregados nas tintas e (iii) se os ocres recolhidos das camadas arqueológicas correspondem aos utilizados nas tintas das pinturas rupestres existentes nas paredes areníticas decoradas.

O objetivo geral deste trabalho é realizar a caracterização químico-mineralógica dos ocres do sítio Pedra do Cantagalo I e dos pigmentos minerais de jazidas do entorno, visando estabelecer correlações com a composição correspondente dos pigmentos das pinturas rupestres existentes nas paredes, reentrâncias e saliências do abrigo pré-colonial. Pretende-se, portanto, verificar se o material pictórico encontrado em superfície, em estratigrafia (nas

sondagens) e, eventualmente, em jazidas do entorno, é idêntico ao utilizado na confecção da arte rupestre.

Para se atingir o objetivo proposto, buscou-se: (i) determinar a composição química elementar dos ocres e dos pigmentos minerais, para conhecer os elementos químicos que os constituem e em que proporção aparecem nos materiais; (ii) identificar as fases minerais constituintes dos ocres e dos pigmentos minerais do entorno, pois, dependendo do modo de preparação dos pigmentos, podem ter ocorrido transformações de fase; (iii) investigar a existência de espécies magnéticas entre os constituintes dos vestígios em foco e verificar a possibilidade de utilizá-las como indicadores de identificação de origem do material, ou como indicadores de padrão tecnológico utilizado na preparação dos pigmentos; (iv) comparar os pigmentos minerais coletados na superfície e em estratigrafia do sítio Pedra do Cantagalo I com os pigmentos das pinturas rupestres do mesmo sítio; por fim, (v) prospectar jazidas de pigmentos minerais nas imediações do sítio e, caso existam, analisar a composição químico-mineralógica e magnética dos mesmos, para compará-los com os ocres coletados na superfície e em estratigrafia do sítio Pedra do Cantagalo I.

A investigação proposta prioriza o recurso do maior número possível de técnicas analíticas, preferencialmente não-destrutivas.

Esta dissertação está estruturada em cinco capítulos. O *Capítulo 1* trata de uma breve abordagem sobre pigmentos, destacando sua nomenclatura, a qual diferencia o tipo de matéria-prima usada, as características que tornam esses materiais pigmentos, abordando, além disso, os ocres como pigmentos utilizados na pré-história e em outros períodos. No *Capítulo 2*, descreve-se o sítio arqueológico Pedra do Cantagalo I, detalhando as pesquisas já desenvolvidas, as sondagens realizadas no sítio e o levantamento das jazidas de pigmentos minerais de que se tem conhecimento, existentes nos seus arredores. A metodologia é apresentada no *Capítulo 3*, onde se descrevem os procedimentos analíticos utilizados. No *Capítulo 4*, constam os resultados obtidos das expedições de campo e das medidas experimentais realizadas com os ocres e os pigmentos minerais das jazidas. Nesse mesmo *Capítulo 4*, apresenta-se também uma discussão dos resultados, construída com base na interpretação dos dados obtidos e na correlação entre eles. Por fim, no *Capítulo 5*, são apresentadas algumas *Considerações finais* formuladas após o término do trabalho, com destaque pontual para os dados mais significativos. As *Referências* citadas ao longo do texto são reunidas e listadas em uma seção ao fim deste texto da dissertação. A relação de publicações realizadas durante o desenvolvimento deste trabalho, tanto as que contêm

resultados dele obtidos, quanto as de colaborações acadêmico-científicas, está listada no *Apêndice A*.

PARTES SUPRIMIDAS

PÁGINAS 20 a 92

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

O sítio Pedra do Cantagalo I é um patrimônio arqueológico de reconhecida importância para o conhecimento da arqueologia pré-histórica do centro-norte do Piauí e que, portanto, deve ser preservado, pela diversidade de vestígios de atividade humana nele encontrados. A cultural material evidenciada nesse sítio já proporcionou a realização de vários trabalhos acadêmicos e continua possibilitando novas investigações, que visam compreendê-lo como um todo, seja através da matéria-prima utilizada para confeccionar os artefatos líticos, os ocreos encontrados em superfície ou em estratigrafia, as camadas de tintas das pinturas rupestres, os restos cerâmicos, ou seja pelos diferentes olhares que se podem lançar sobre as pinturas e gravuras rupestres, assim como pela avaliação da relação do sítio com o meio natural no qual está inserido.

Neste trabalho realizou-se a análise arqueométrica de ocreos vermelhos e amarelos encontrados no sítio Pedra do Cantagalo I e de amostras de pigmentos minerais de jazidas existentes em seu entorno.

Os dados Mössbauer obtidos para os ocreos vermelhos e amarelos indicam que esses materiais contêm óxidos e oxidróxidos de ferro com diferentes tamanhos de partículas, alguns com tamanho relativamente grande e alta cristalinidade (no caso da hematita, sofrendo a transição de Morin em ~ 260 K) e outros com tamanho relativamente menor, com campos magnéticos hiperfinos relativamente mais baixos e linhas de ressonância mais alargadas, apontando para frações dessas espécies ferruginosas com diferentes graus de substituição isomórfica do ferro por outros cátions, na estrutura cristalina.

A ausência ou virtual baixo teor desses óxidos e oxidróxidos de ferro apontados por difratometria de raios X é um indício a mais de que essas espécies ferruginosas apresentam elevada substituição isomórfica do ferro por outros cátions, na estrutura cristalina, resultando, pois, em baixa cristalinidade.

Em síntese, os ocreos vermelhos são constituídos predominantemente por hematita, ou por uma mistura de hematita com goethita ou ainda de hematita com maghemita; quartzo, muscovita, illita e caulinita também foram encontrados. Os ocreos amarelados contêm essencialmente goethita, quartzo e caulinita.

Propôs-se uma correlação dos dados de composição químico-mineralógica dos ocreos aqui investigados com dados correspondentes obtidos previamente para as camadas de tintas das pinturas rupestres do sítio Pedra do Cantagalo I, a partir da qual foi possível apontar

quatro amostras de ocre que podem ter sido utilizadas na confecção de quatro pinturas rupestres desse mesmo sítio arqueológico.

Tendo em vista a compatibilidade dos dados químico-mineralógicos obtidos para os ocre encontrados nos sedimentos superficiais e nas sondagens realizadas no abrigo Pedra do Cantagalo I e para os pigmentos minerais das jazidas existentes no entorno desse sítio arqueológico e considerando que tais ocre teriam sido obtidos diretamente das fontes minerais próximas, buscou-se indícios de preparação dos pigmentos das jazidas (precursores), para a obtenção dos ocre eventualmente usados na confecção das pinturas rupestres deste abrigo pré-histórico. Os resultados obtidos para os ocre vermelhos coletados dos sedimentos superficiais e das sondagens mostram evidências consideravelmente nítidas de que as fases ferruginosas, assim como os minerais contendo alumínio, foram enriquecidos no material final (ocre vermelho), aparentemente às expensas da eliminação de minerais silicatados, a partir do material retirado das jazidas. Os dados obtidos para os ocre amarelos também revelam evidências consideravelmente claras de enriquecimento das fases ferruginosas no material final (ocre amarelo), virtualmente às expensas de eliminação de minerais contendo alumínio e de fases ricas em enxofre e fósforo, a partir do material oriundo das jazidas.

A ocorrência de material magnético em algumas amostras de ocre vermelhos e a não detecção de espécies ferruginosas correspondentes nos pigmentos minerais das jazidas pressupõe o uso provável de aquecimento na preparação desses ocre, a partir dos precursores recolhidos das jazidas próximas ao sítio arqueológico.

Os resultados obtidos das medidas experimentais apontarem para a preparação dos ocre, a partir dos pigmentos minerais encontrados nas jazidas correspondentes do entorno do sítio Pedra do Cantagalo I, bem como a possível utilização de aquecimento como parte da tecnologia de preparação desses materiais pictóricos, é substancialmente coerente com os vestígios arqueológicos encontrados no abrigo pré-histórico, como dezenas de pilões no piso arenítico da área abrigada e de um moedor com resquícios de pigmentos amarelos e vermelhos, além de três estruturas de combustão evidenciadas em subsuperfície, no nível das quais ocre foram coletados.

REFERÊNCIAS

- AGUIAR, R. B.; GOMES, J. R. C. (Org). **Projeto cadastro de fontes de abastecimento por água subterrânea, estado do Piauí: diagnóstico do município de Piripiri**. Fortaleza: CPRM – Serviço Geológico do Brasil, 2004.
- ALVES, Y. R. V.; CAVALCANTE, L. C. D. Caracterização mineralógica de pinturas rupestres do sítio Pedra do Cantagalo I por espectroscopia Raman. In: SEMINÁRIO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA, 23, **Resumos...** Teresina: CPES-PROPESQ-UFPI, 2014.
- ALVES, Y. R. V.; CAVALCANTE, L. C. D. Arqueometria *in situ* no abrigo Pedra do Cantagalo I: medidas termo-higrométricas e de velocidade dos ventos. In: SEMINÁRIO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA, 22, **Resumos...** Teresina: CGP-PRPPG-UFPI, 2013.
- ARAÚJO, A. F. F. **Análise de fragmentos arqueológicos: um diálogo entre a Química, Biologia e Arqueologia**. 2015. 179 f. Dissertação (Mestrado em Técnicas de Caracterização e Análise Química) – Universidade do Minho, Braga, 2015.
- BARNETT, J. R.; MILLER, S.; PEARCE, E. Colour and art: a brief history of pigments. **Optics & Laser Technology**, v. 38, n. 4-6, p. 445-453, 2006.
- BIKIARIS, D.; DANILIA, S.; SOTIROPOULOU, S.; KATSIMBIRI, O.; PAVLIDOU, E.; MOUTSATSOU, A. P.; CHRYSOULAKIS, Y. Ochre-differentiation through micro-Raman and micro-FTIR spectroscopies: application on wall paintings at Meteora and Mount Athos, Greece. **Spectrochimica Acta Part A**, v. 56, n. 1, p. 3-18, 2000.
- BONDIOLI, F.; MANFREDINI, T.; OLIVEIRA, A. P. N. Pigmentos inorgânicos: projeto, produção e aplicação industrial. **Cerâmica Industrial**, v. 3, n. 4-6, p. 13-17, 1998.
- BOWEN, L. H.; DE GRAVE, E. Mössbauer spectra in external Field of highly substituted aluminos hematites. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 139, p. 6-10, 1995.
- CABRAL, J. M. P. História breve dos pigmentos – da Arte do Homem Pré-histórico. **Química** – Boletim da Sociedade Portuguesa de Química, n. 62, p. 11-18, 1996.
- CALZA, C. F. **Desenvolvimento de sistema portátil de fluorescência de raios X com aplicações em Arqueometria**. 2007. 163 f. Tese (Doutorado em Engenharia Nuclear) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2007.
- CAVALCANTE, L. C. D. **Caracterização arqueométrica de pinturas rupestres pré-históricas, pigmentos minerais naturais e eflorescências salinas de sítios arqueológicos**. 2012. 207 f. Tese (Doutorado em Ciências - Química) – Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2012a.
- CAVALCANTE, L. C. D. Levantamento e análise dos registros gráficos, caracterização químico-mineralógica dos pigmentos de pinturas rupestres e depósitos de alteração e diagnóstico dos problemas de conservação dos sítios rupestres da região arqueológica de Piripiri, Piauí. **Relatório Final de Projeto de Pesquisa**. Teresina: NAP-UFPI, 2012b.

CAVALCANTE, L. C. D.; ALVES, Y. R. V. Caracterização mineralógica de pinturas rupestres do sítio Pedra do Cantagalo I por espectroscopia Raman. **Relatório Final de Iniciação Científica PIBIC/CNPq/UFPI 2013-2014**. Teresina: CPES-PROPESQ-UFPI, 2014.

CAVALCANTE, L. C. D.; LUZ, M. F.; GUIDON, N.; FABRIS, J. D.; ARDISSON, J. D. Ochres from rituals of prehistoric human funerals at the Toca do Enoque site, Piauí, Brazil. **Hyperfine Interactions**, v. 203, n. 1-3, p. 39-45, 2011.

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.

CAVALCANTE, L. C. D.; RODRIGUES, A. A.; COSTA, E. N. L.; SILVA, H. K. S. B.; RODRIGUES, P. R. A.; OLIVEIRA, P. F.; ALVES, Y. R. V.; FABRIS, J. D. Pedra do Cantagalo I: uma síntese das pesquisas arqueológicas. **Arqueología Iberoamericana**, v. 23, p. 45-60, 2014.

CAVALCANTE, L. C. D.; SILVA, H. K. S. B. **Análise de pinturas rupestres do abrigo Pedra do Cantagalo I usando o espectrômetro Mössbauer miniaturizado MIMOS II**. Relatório Final de Plano de Trabalho aprovado no Edital PIBIC-CNPq-UFPI 2013-2014. Teresina: CPES-PROPESQ-UFPI, 2014.

CAVALCANTE, L. C. D.; SILVA, H. K. S. B.; FABRIS, J. D.; ARDISSON, J. D. 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. doi: 10.1007/s10751-017-1402-1.

CAVALCANTE, L. C. D.; SILVA, H. K. S. B.; RODRIGUES, A. A. Pedra do Cantagalo I: o desafio de preservar um patrimônio arqueológico. **Revista Vox Musei arte e patrimônio**, v. 1, n. 2, p. 14-22, 2016.

CORNELL, R. M.; SCHWERTMANN, U. **The iron oxides: structure, properties, reactions, occurrences and uses**. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2003.

COSTA, E. N. L. **Análise de sedimentos do sítio Pedra do Cantagalo I: uma busca por indicadores arqueométricos de atividade humana pré-histórica**. 2015. 34 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Arqueologia e Conservação de Arte Rupestre) – Universidade Federal do Piauí, Teresina, 2015.

COSTA, E. N. L.; CAVALCANTE, L. C. D. Caracterização química e mineralógica dos restos cerâmicos do sítio Pedra do Cantagalo I. In: SEMINÁRIO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA, 23, **Resumos...** Teresina: CPES-PROPESQ-UFPI, 2014.

COURAUD, C. Pour une étude méthodologique des colorants préhistoriques. **Bulletin de la Société préhistorique française**, v. 80, n. 4, p. 104-110, 1983.

CRUZ, A. J. Os pigmentos naturais utilizados em pintura. In: DIAS, A. S.; CANDEIAS, A. E. (Org.). **Pigmentos e corantes naturais**: entre as artes e as ciências. Évora: Universidade de Évora, 2007. p. 5-23.

DARCHUK, L.; TSYBRII, Z.; WOROBIEC, A.; VÁZQUEZ, C.; PALACIOS, O. M.; STEFANIAK, E. A.; GATTO ROTONDO, G.; SIZOV, F.; VAN GRIEKEN, R. Argentinean prehistoric pigments study by combined SEM/EDX and molecular spectroscopy. **Spectrochimica Acta Part A**, v. 75, p. 1398-1402, 2010.

DESCARTES, R. **Discurso do método**. São Paulo: Martins Fortes, 2001.

ELIAS, M.; CHARTIER, C.; PRÉVOT, G.; GARAY, H.; VIGNAUD, C. The colour of ochres explained by their composition. **Materials Science and Engineering B**, v. 127, n. 1, p. 70-80, 2006.

ELIZIÁRIO, S. A. **Pigmentos de estruturas espinélio à base de cromo trivalente**. 2007. 124 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2007.

FABRIS, J. D.; COEY, J. M. D. Espectroscopia Mössbauer do ^{57}Fe e medidas magnéticas na análise de geomateriais. In: ALVAREZ VENEGAR, V. H.; SCHAEFER, C. E. G. R.; BARROS, N. F.; MELLO, J. W. V.; COSTA, L. M. (Eds.). **Tópicos em ciência do solo**. Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, v. 2, p. 47-102, 2002.

FARIA, F. C. **Produção de tintas naturais para construção civil**: testes de preparação, aplicação e avaliação do intemperismo acelerado. 2015, 118 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Construção Civil) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2015.

FONTES, L. M. **Caracterização químico-mineralógica de ocre, pinturas rupestres e depósitos salinos de sítios arqueológicos pernambucanos**. 2010. 64 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal do Piauí, Teresina, 2010.

FORSHAW, R. J. The practice of dentistry in ancient Egypt. **British Dental Journal**, v. 206, n. 9, p. 481-486, 2009.

FORTES, F. P. **Geologia de Sete Cidades**. Teresina: Fundação Cultural Monsenhor Chaves, 1996.

GENESTAR, C.; PONS, C. Earth pigments in painting: characterization and differentiation by means of FTIR spectroscopy and SEM-EDS microanalysis. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 382, n. 2, p. 269-274, 2005.

GIALANELLA, S.; BELLI, R.; DALMERI, G.; LONARDELLI, I.; MATTARELLI, M.; MONTAGNA, M.; TONIUTTI, L. Artificial or natural origin of hematite-based red pigments in archaeological contexts: the case of Riparo Dalmeri (Treno, Italy). **Archaeometry**, v. 53, n. 5, p. 950-962, 2011.

GOMES, H. F. T. **Arqueometria de pigmentos da arte rupestre**: caracterização mineralógica e técnicas de produção na arte esquemática da Península Ibérica ocidental. 2015.

348 f. Tese (Doutorado em Quaternário, Materiais e Culturas) – Universidade de Trás-os-Montes e Alto Douro, Vila Real, 2015.

GUERRERO I SALA, L.; CASTANY I LLUSSA, J. L'ocre vermell a la prehistòria, i l'us terapèutic de les argiles. **Gimbernat**: revista catalana d'història de la medicina i de la ciència, v. 15, p. 147-153, 1991.

GUIDON, N.; GUÉRIN, C.; FAURE, M.; FELICE, G. D.; BUCO, C.; IGNÁCIO, E. Toca das Moendas, Piauí-Brasil: primeiros resultados das escavações arqueológicas. **Fundamentos**, n. 8, p. 70-85, 2009.

GUIDON, N.; PESSIS, A. M.; PARENTI, F.; GUÉRIN, C.; PEYRE, E.; SANTOS, G. M. Pedra Furada, Brazil: paleoindians, paintings, and paradoxes. **Athena Review**, v. 3, n. 2, p. 42-52, 2002.

GUIMARÃES, I. R. **Utilização de óxidos de ferro naturais e sintéticos na degradação de compostos orgânicos**. 2007. 100 f. Dissertação (Mestrado em Agroquímica) – Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2007.

HRADIL, D.; GRYGAR, T.; HRADILOVÁ, J.; BEZDICKA, P. Clay and iron oxide pigments in the history of painting. **Applied Clay Science**, v. 22, n. 5, p. 223-236, 2003.

JÁCOME, C. P. **Ayquatiá da Yapepó**: estudo dos materiais utilizados na cerâmica pintada Tupiguarani de Minas Gerais. 2006. 151 f. Dissertação (Mestrado em Artes Visuais) – Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2006.

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

KÄMP, N.; CURI, N. Óxidos de ferro: indicadores de ambientes pedogênicos e geoquímicos. In: NOVAIS, F. R.; ALVAREZ VENEGAR, V. H.; SCHAEFER, C. E. G. R. (Eds.). **Tópicos em ciência do solo**. Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, v. 1, p. 107-138, 2000.

KER, J. C. Latossolos do Brasil: uma revisão. **Geonomos**, v. 5, n. 1, p. 17-40, 1997.

KREHULA, S.; MUSIĆ, S.; POPOVIĆ, S. Influence of Ni-dopant on the properties of synthetic goethite. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 403, p. 368-375, 2005.

LAGE, M. C. S. M. A conservação de sítios de arte rupestre. **Revista do Patrimônio Histórico e Artístico Nacional**, n. 33, p. 95-107, 2007.

LAGE, M. C. S. M. Análise química de pigmentos de arte rupestre do sudeste do Piauí. **Revista de Geologia**, v. 9, p. 83-96, 1996.

LAGE, M. C. S. M. Datações de pinturas rupestres da área do PARNA Serra da Capivara. **Clio Arqueológica**, n. 13, p. 203-213, 1998.

LAGE, M. C. S. M. **Etude archéométrique de l'art rupestre du sud-est Piauí – Brésil.** 1990. 407 f. Tese (Doctorat Anthropologie, Ethnologie, Préhistoire) – Université de Paris I, Paris, 1990.

MACDONALD, B. L.; HANCOCK, R. G. V.; CANNON, A.; PIDRUCZNY, A. Geochemical characterization of ochre from central coastal British Columbia, Canada. **Journal of Archaeological Science**, v. 38, n. 12, p. 3620-3630, 2011.

MAGALHÃES, S. M. C. **A arte rupestre no centro-norte do Piauí:** indícios de narrativas icônicas. 2011. 457 f. Tese (Doutorado em História) – Universidade Federal Fluminense, Niterói, 2011.

MARQUES, M.; LAGE, C. A preparação da tinta pré-histórica numa expectativa etnoarqueológica e a materialidade da tela rupestre. **O Público e o privado**, n. 12, p. 83-102, 2008.

MARSHALL, L. J. R.; WILLIAMS, J. R.; ALMONDA, M. J.; ATKINSON, S. D. M.; COOK, S. R.; MORTIMORE, W. M. J. L. Analysis of ochres from Clearwell Caves: the role of particle size in determining colour **Spectrochimica Acta Part A**, v. 61, n. 1-2, p. 233-241, 2005.

MAYER, R. **Manual do artista de técnicas e materiais.** 2. ed. São Paulo: Martins Fontes, 1999. Capítulo: Pigmentos, p. 33-178.

MILANEZ, K. W. **Incorporação de resíduo de galvanoplastia na produção de pigmentos inorgânicos.** 2003. 89 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2003.

MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA; GOVERNO DO ESTADO DO PIAUÍ. **Minérios do Piauí:** diagnóstico e diretrizes para o setor mineral do Estado do Piauí. Fundação CEPRO: Empresa de Informática e Processamento de Dados do Piauí – PRODEPI, 2004

MORTIMORE, J. L.; MARSHALL, L. R.; ALMONDA, M. J.; HOLLINS, P.; MATTHEWS, W. Analysis of red and yellow ochre samples from Clearwell Caves and Çatalhöyük by vibrational spectroscopy and other techniques. **Spectrochimica Acta Part A**, v. 60, n. 5, p. 1179-1188, 2004.

MOYO, S.; MPHUTHI, D.; CUKROWSKA, E.; HENSHILWOOD, C. S.; VAN NIEKERK, K.; CHIMUKA, L. Blombos Cave: Middle Stone Age ochre differentiation through FTIR, ICP OES, ED XRF and XDR. **Quaternary International**, v. 404, p. 20-29, 2016.

MURAD, E.; SCHERTMANN, U. Influence of Al substitution and crystal size on the room-temperature Mössbauer spectrum of hematite. **Clays and Clay Minerals**, v. 34, n. 1, p. 1-6, 1986.

NAP-UFPI/IPHAN. **Cadastramento e mapeamento dos sítios arqueológicos do Piauí.** Relatório de atividades do projeto de Levantamento e mapeamento dos sítios arqueológicos do Piauí – 4ª etapa. Teresina: IPHAN-UFPI-FUNDEC, 1997.

NASCIMENTO, C. K. **Linha de ressonância da radiação gama e estrutura hiperfina do ^{57}Fe em minerais de uma jazida de manganês e em óxidos de ferro de um sistema natural magnetita-hematita.** 2013. 135 f. Tese (Doutorado em Ciências - Química) – Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2013.

NICOLAU, A. C. Ocre, hematites y óxido de hierro: el problema terminológico. **Espacio, Tiempo y Forma – Série I (Prehistoria y Arqueología)**, n. 9, p. 13-42, 2016.

NÚÑEZ, I.; PORÉ, J. V.; CORDOCILLO, E.; ESCRIBANO, P.; KOZHUKHAROV, V.; CARDA, J. B. Estudio de las condiciones de síntesis del pigmento cerâmico pink coral, Fe-ZrSiO_4 . **Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio**, v. 37, n. 4, p. 291-298, 1998.

OLIVEIRA, D. R. P. **Arqueologia do fazer: uma trajetória e o uso tecno-expressivo dos pigmentos na fatura da têmpera.** 1996. 159 f. Dissertação (Mestrado em Artes) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1996.

OLIVEIRA, D. Q. L. **Degradação oxidativa de compostos orgânicos em meio aquoso por via catalítica heterogênea com magnetita e goethita dopadas com nióbio.** 2011. 165 f. Tese (Doutorado em Ciências – Química) – Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2011.

OLIVEIRA, L. C. A.; FABRIS, J. D.; PEREIRA, M. C. Óxidos de ferro e suas aplicações em processos catalíticos: uma revisão. **Química Nova**, v. 36, n. 1, p. 123-130, 2013.

OLIVEIRA, P. F. **Análise tipológica preliminar da cultura material do sítio Pedra do Cantagalo I e seu entorno.** 2013. 54 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Arqueologia e Conservação de Arte Rupestre) – Universidade Federal do Piauí, Teresina, 2013.

PADILLA, J. A. L.; IBÁÑEZ, M. P. M.; ROSA, M. A.; MARTÍN, L. G.; GARCÍA, C. R.; MASCARÓS, S. M. Ocre y cinabrio em el registro funerario de El Argar. **Trabajos de Prehistoria**, v. 69, n.2, p. 273-292, 2012.

PEGORETTI, V. C. B. **Síntese e caracterização de ferritas dopadas com estanho.** 2008. 61 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2008.

PEREIRA, A. R. P.; SILVA, M. J. S. F.; OLIVEIRA, J. A. S. Análise química de pigmentos minerais de Itabirito (MG). **Cerâmica**, v. 53, n. 325, p. 35-41, 2007.

PEREIRA, R. M. N. **Pigmentação de rochas.** 2009. 117 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Minas e Geo-Ambiente) – Universidade do Porto, Porto, 2009.

PESSIS, A. M.; GUIDON, N. Dating rock art paintings in Serra de Capivara National Park. **Adoranten**, n. 1, p. 49-59, 2009.

POPELKA-FILCOFF, R. S.; MIKSA, E. J.; ROBERTSON, J. D.; GLASCOCK, M. D.; WALLACE, H. Elemental analysis and characterization of ochre sources from Southern Arizona. **Journal of Archaeological Science**, v. 35, n. 3, p. 752-762, 2008.

POPELKA-FILCOFF, R. S.; ROBERTSON, J. D.; GLASCOCK, M. D.; DESCANTES, CH. Trace element characterization of ochre from geological sources. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, v. 272, n. 1, p. 17-27, 2007.

RAMOS, A. C. P. T. **O sítio pré-histórico rupestre Pedra do Alexandre em Carnaúba dos Dantas, RN: estudo dos pigmentos**. 1995. 107 f. Dissertação (Mestrado em História) – Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 1995.

RESENDE, M.; ALLAN, J.; COEY, J. M. D. The magnetic soils of Brazil. **Earth and Planetary Science Letters**, v. 78, n. 2-3, p. 322-326, 1986.

RODRIGUES, P. R. A. **Motivo rupestre como indicativo cronológico: análise morfológica, contextual e intercultural**. 2014. 115 f. Dissertação (Mestrado em Arqueologia) – Universidade Federal do Piauí, Teresina, 2014.

ROEBROEKS, W.; SIER, M. J.; NIELSEN, T. K.; LOECKER, D.; PARÉS, J. M.; ARPS, C. E. S.; MÜCHER, H. J. Use of red ochre by early Neandertals. **PNAS** – Proceedings of the National Academy of Sciences, v. 109, n. 6, p. 1889-1894, 2012.

ROMÁN, R. S.; BAÑÓN, C. B.; RUIZ, M. D. L. Analysis of red ochre of the El Mirón burial (Ramales de la Victoria, Cantabria, Spain). **Journal of Archaeological Science**, v. 60, p. 84-98, 2015.

SALAMA, W.; EL AREF, M. GAUPP, R. Spectroscopic characterization of iron ores formed in different geological environments using FTIR, XPS, Mössbauer spectroscopy and thermoanalyses. **Spectrochimica Acta Part A**, v. 136, p. 1816-1826, 2015.

SANTOS, J. C. **Quadro Geomorfológico do Parque Nacional de Sete Cidades, Piauí**. Dissertação (Mestrado em Geografia) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2001.

SCOTT, D. A.; MEYERS, P. (Ed.). **Archaeometry of pre-columbian sites and artifacts**. Los Angeles: UCLA Institute of Archaeology, Getty Conservation Institute, 1992.

SEPLAN-PRODETUR. Serviço de consultoria para elaboração de um plano diretor de desenvolvimento turístico arqueológico do Piauí. **Relatório Parcial do Projeto de Turismo Arqueológico** – o caminho do homem pré-histórico no Piauí. Teresina: SEPLAN-PRODETUR, 2000.

SILVA, E. M. **Síntese de pigmentos cerâmicos inorgânicos nanométricos pela rota dos precursores poliméricos**. 2010. 86 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2010.

SILVA, G. A. **Estudos dos óxidos magnéticos em solos de Roraima**. 2013. 97 f. Dissertação (Mestrado em Física) – Universidade Federal de Roraima, Boa Vista, 2013.

SILVA, H. K. S. B. **Análise de pinturas rupestres da pedra do Cantagalo I com um espectrômetro Mössbauer miniaturizado MIMOS II**. 2015. 34 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Arqueologia e Arte Rupestre) – Universidade Federal do Piauí, Teresina, 2015.

SILVA, J. C. M. **Estudo teórico da desidratação do etanol catalisada por hematita**. 2012. 117 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2012.

SILVA, S. A. B. **Estudos para a utilização dos argilominerais das jazidas de gipsita do Araripe PE para produção de pigmentos naturais**. 2008. 146 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2008.

SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A. **Princípios de análise instrumental**. 5. ed. Porto Alegre: Bookman, 2002.

SPINELLI, A. **Síntese de pigmentos cerâmicos contendo óxido de ferro e sílica amorfa**. 2002. 102 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2002.

WADLEY, L.; WILLIAMSON, B.; LOMBARD, M. Ochre in hafting in Middle Stone Age southern Africa: a practical role. **Antiquity**, v. 78, n. 301, p. 661-675, 2004.

WAGNER, F. E.; KYEK, A. Mössbauer spectroscopy in archaeology: introduction and experimental considerations. **Hyperfine Interactions**, v. 154, n. 1-4, p. 5-33, 2004.

WAGNER, F. E.; WAGNER, U. Mössbauer spectra of clays and ceramics. **Hyperfine Interactions**, v. 154, n. 1-4, p. 35-82, 2004.

WATANABE, S.; AYTA, W. E. F.; HAMAGUCHI, H.; GUIDON, N.; LA SALVIA, E. S.; MARANCA, S.; BAFFA FILHO, O. Some evidence of a date of first humans to arrive in Brazil. **Journal of Archaeological Science**, v. 30, p. 351-354, 2003.

APÊNDICE A – Relação de publicações realizadas durante o desenvolvimento deste trabalho

São listadas, aqui, as referências dos trabalhos publicados, que reportam tanto os dados obtidos nas prospecções de campo quanto nas medidas experimentais realizadas para esta Dissertação, além dos trabalhos que contêm dados resultantes de colaborações acadêmico-científicas.

- **Artigos científicos publicados com dados deste trabalho**

- [1] CAVALCANTE, L. C. D.; DA SILVA, H. K. S. B.; FABRIS, J. D.; ARDISSON, J. D. Red and yellow ochres from the archaeological site Pedra do Cantagalo I, in Piripiri, Piauí, Brazil. **Hyperfine Interactions**, v. 238, n. 1, p. 22.1-22.7, 2017. doi: 10.1007/s10751-017-1402-1
- [2] SILVA, H. K. S. B.; CAVALCANTE, L. C. D. Estratégias de campo e de laboratório utilizadas na investigação do sítio arqueológico Pedra do Cantagalo I. **Arqueología Iberoamericana**, v. 33, p. 35-41, 2017.
- [3] SILVA, H. K. S. B.; CAVALCANTE, L. C. D.; FABRIS, J. D. Características químico-mineralógicas de fontes de pigmentos minerais em depósitos naturais do entorno do sítio arqueológico Pedra do Cantagalo I, em Piripiri, Piauí, Brasil. **Arqueología Iberoamericana**, v. 36, p. 36-42, 2017.
- [4] SILVA, H. K. S. B.; CAVALCANTE, L. C. D. Estratégias de campo e de laboratório utilizadas na investigação do sítio arqueológico Pedra do Cantagalo I. **Revista UniVap**, v. 22, n. 40, p. 207-207, 2016.
- [5] CAVALCANTE, L. C. D.; SILVA, H. K. S. B.; RODRIGUES, A. A. Pedra do Cantagalo I: o desafio de preservar um patrimônio arqueológico. **Revista Vox Musei arte e patrimônio**, v. 1, n. 2, p. 14-22, 2016.

- **Artigo científico aceito para publicação em periódico**

- [1] SILVA, H. K. S. B.; CAVALCANTE, L. C. D.; CARVALHO, M. A. A.; CAVALCANTE, F. V. Pensando e conversando sobre pigmentos pré-históricos. **Revista Tarairiú**, 2017.

- **Artigos científicos publicados de trabalhos realizados em parcerias**

- [1] DOS SANTOS, L. M.; DE OLIVEIRA, F. M.; FARIAS FILHO, B. B.; FONTES, L. M.; LAGE, M. C. S. M.; DA SILVA, H. K. S. B.; CAVALCANTE, L. C. D.; FABRIS, J. D. Chemical and mineralogical characteristics of pigments of archaeological rupestrian paintings from the Salão dos Índios site, in Piauí, Brazil. **Journal of Archaeological Science: Reports**, v. 18, p. 792-797, 2018. doi: 10.1016/j.jasrep.2018.01.035
- [2] CAVALCANTE, L. C. D.; ALVES, Y. R. V.; SILVA, H. K. S. B. Avaliação in situ dos problemas de conservação do sítio arqueológico Pedra do Cantagalo I. **Rupestreweb – Arte Rupestre en América Latina**, v. 2017.1, p. 1-13, 2017.
- [3] MARQUIS, L.; CAVALCANTE, L. C. D.; MAGALHÃES, S. M. C.; SILVA, H. K. S. B.; BRITO, B. G. Pinturas rupestres do sítio arqueológico Expulsar I, Quiterianópolis, Ceará, Brasil. **Arqueología Iberoamericana**, v. 32, p. 11-16, 2016.
- [4] MARQUIS, L.; SILVA, H. K. S. B.; BRITO, B. G.; MAGALHÃES, S. M. C.; CAVALCANTE, L. C. D. Pinturas rupestres e problemas de conservação do sítio Expulsar I, município de Quiterianópolis, Ceará, Brasil. **Revista UniVap**, v. 22, n. 40, p. 522-522, 2016.
- [5] GONÇALVES, A. S.; MAGALHÃES, S. M. C.; CAVALCANTE, L. C. D.; SILVA, H. K. S. B.; OKUYAMA, A. Y. O desafio da conservação do sítio arqueológico Morro do Letreiro III, em São José do Piauí. **Revista Tarairiú**, n. 11, p. 102-132, 2016.
- [6] CAVALCANTE, L. C. D.; MAGALHÃES, S. M. C.; SILVA, E. L. S.; SILVA, H. K. S. B. Análise arqueométrica de pinturas rupestres pré-históricas do sítio Tamboril, Barras, Piauí, Brasil. **Arqueología Iberoamericana**, n. 29, p. 44-49, 2016.

- **Publicação de trabalhos completos em anais de eventos científicos**

SILVA, H. K. S. B.; CAVALCANTE, L. C. D. Estratégias de campo e de laboratório utilizadas na investigação do sítio arqueológico Pedra do Cantagalo I. In: Encontro Latino Americano de Pós-Graduação, 16., 2016, São José dos Campos. **Anais...** São José dos Campos: Universidade do Vale do Paraíba, 2016. p. 1-6.

MARQUIS, L.; SILVA, H. K. S. B.; BRITO, B. G.; MAGALHÃES, S. M. C.; CAVALCANTE, L. C. D. Pinturas rupestres e problemas de conservação do sítio Expulsar I, município de Quiterianópolis, Ceará, Brasil. In: Encontro de Iniciação Científica, 20., 2016, São José dos Campos. **Anais...** São José dos Campos: Universidade do Vale do Paraíba, 2016. p. 1-6.

SOUSA, A. L. V.; SILVA, H. K. S. B.; CAVALCANTE, L. C. D.; FAGUNDES, M.; FABRIS, J. D.; ARDISSON, J. D. Análise arqueométrica de cerâmicas do sítio arqueológico Ribeirão Canoas III, São Gonçalo do Abaeté, Minas Gerais, Brasil. In: Encontro Latino Americano de Iniciação Científica, 21., 2017, São José dos Campos. **Anais...** São José dos Campos: Universidade do Vale do Paraíba, 2017. p. 1-6.

- **Publicação de resumos expandidos em anais de eventos científicos**

COSTA, B. F. O.; CAVALCANTE, L. C. D.; COSTA, E. N. L.; SILVA, H. K. S. B.; FABRIS, J. D. Studies on archaeological ceramics from the Pedra do Cantagalo I site, Piripiri, Piauí, Brazil. In: International Conference on the Applications of the Mössbauer Effect, 2017, Saint Petersburg. **Conference Programme...** Saint Petersburg: International Conference on the Applications of the Mössbauer Effect, 2017. p. 274.

SILVA, H. K. S. B.; CAVALCANTE, L. C. D.; FABRIS, J. D. Análise químico-mineralógica de pigmentos minerais de jazidas do entorno do sítio Pedra do Cantagalo I. In: Encontro Jacques Danon de Espectroscopia Mössbauer, 20., 2017, Vitória. **Livro de Resumos...** Vitória: Universidade Federal do Espírito Santo, 2017. p. 24.

SOUSA, A. L. V.; SILVA, H. K. S. B.; CAVALCANTE, L. C. D.; FAGUNDES, M.; FABRIS, J. D.; ARDISSON, J. D. Parâmetros de queima de cerâmicas arqueológicas do sítio Ribeirão Canoas III, São Gonçalo do Abaeté, Minas Gerais, Brasil. In: XX Encontro Jacques Danon de Espectroscopia Mössbauer, 20., 2017, Vitória. **Livro de Resumos...** Vitória: Universidade Federal do Espírito Santo, 2017. p. 18.