

Arqueometria em sítios de arte rupestre da região arqueológica de Piripiri, Piauí, Brasil

Luis Carlos Duarte Cavalcante*

Palavras-chave:
Pinturas rupestres
Espectroscopia Mössbauer
Arqueometria

Resumo: A região arqueológica de Piripiri, no norte do Piauí, Brasil, contém vários sítios arqueológicos. Vestígios de atividade humana pré-histórica (pinturas rupestres, pigmentos, cerâmicas e paleossedimentos) foram analisados por (i) espectroscopia Mössbauer do ^{57}Fe em geometria de transmissão; (ii) espectroscopia Mössbauer do ^{57}Fe em geometria de retroespalhamento de elétrons de conversão; (iii) espectroscopia Mössbauer do ^{57}Fe em geometria de retroespalhamento de raios γ (iv) difração de raios X em incidência rasante; (v) espectroscopia Raman; (vi) espectroscopia de energia dispersiva; (vii) microscopia eletrônica de varredura; (viii) difração de raios X do pó; (ix) fluorescência de raios X por dispersão de energia; (x) espectroscopia de absorção molecular na região do ultravioleta-visível; (xi) espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier e (xii) magnetização de saturação. Apesar das diversas dificuldades experimentais, principalmente devidas à complexidade das amostras, os dados químico-mineralógicos fornecem evidências animadoras com informação detalhada sobre a natureza mineralógica dos vestígios pré-históricos.

Keywords:
Rock paintings
Mössbauer spectroscopy
Archaeometry

Abstract: The archaeological region of Piripiri, in north of Piauí, Brazil, contain several archaeological sites. Remains of prehistoric human activity (rock paintings, pigments, ceramics and palaeosediments) were investigated by (i) ^{57}Fe Mössbauer spectroscopy in transmission geometry; (ii) ^{57}Fe Mössbauer spectroscopy in geometry of conversion electrons; (iii) ^{57}Fe Mössbauer spectroscopy in backscattering geometry of γ -rays; (iv) grazing incidence X-ray diffraction; (v) Raman spectroscopy; (vi) energy dispersive spectroscopy; (vii) scanning electronic microscopy; (viii) powder X-ray diffraction; (ix) energy dispersive X-ray fluorescence; (x) molecular UV-Vis absorption spectroscopy; (xi) Fourier-transform infrared spectroscopy and (xii) saturation magnetization. Despite of the several experimental difficulties, mainly due to complexity of the samples, the chemical-mineralogical data provide stimulating evidences with detailed information about the mineralogical nature of the prehistoric remains.

Recebido em 2 de março de 2015. Aprovado em 9 de março de 2015.

Patrimônio arqueológico do Piauí

O rico acervo arqueológico existente em sítios pré-coloniais situados no Piauí, Nordeste do Brasil, o coloca em destaque entre os estados que compõem a federação brasileira. A vasta maioria dos sítios arqueológicos do território piauiense é caracteristicamente de arte rupestre (GUIDON, 1984, 1985; GUIDON *et al.*, 2002; PESSIS, 1987, 2003; GUIDON; PESSIS; MARTIN, 2009), embora também sejam encontrados sítios históricos, aldeias de agricultores ceramistas, oficinas líticas e sítios com enterramentos humanos. Muitos deles consistem de formações rochosas que serviam de abrigo, onde o homem pré-histórico deixou indícios de sua estada por meio de pinturas e/ou de gravuras, além de artefatos líticos e cerâmicos, entre outros.

As escavações realizadas na Área Arqueológica de São Raimundo Nonato, no sudeste do estado, têm fornecido uma variedade de vestígios, os quais estão sendo estudados na medida em que os recursos financeiros possibilitam tais investigações, e isso tem permitido avanços significativos em várias áreas do conhecimento, como na paleontologia (GUÉRIN *et al.*, 1996; FAURE; GUÉRIN; PARENTI, 1999; GUÉRIN; FAURE, 1999, 2004a, 2004b, 2009), além de descobertas surpreendentes como o esqueleto do Sítio Toca dos Coqueiros (LESSA; GUIDON, 2002; HUBBE *et al.*, 2007) e os restos humanos da Toca do Enoque (GUIDON; LUZ, 2009; FAURE; GUÉRIN; LUZ, 2011), da Toca da Santa (KINOSHITA *et al.*, 2008) e da Toca do Gordo do Garrincho (PEYRE *et al.*, 1998; PEYRE; GRANAT; GUIDON, 2009). A sequência cronológica muito bem

*professor e orientador da Graduação em Arqueologia e Conservação de Arte Rupestre e do Mestrado em Arqueologia da Universidade Federal do Piauí. Tem Graduação e Mestrado em Química, com dissertação em arqueometria, pela Universidade Federal do Piauí, e Doutorado em Ciências (Química), com tese em arqueometria, pela Universidade Federal de Minas Gerais. Sua Dissertação de Mestrado foi considerada significativa contribuição para a Arqueoquímica no Brasil. E-mail: cavalcanteufpi@yahoo.com.br

estabelecida com datações carbono 14 (GUIDON; DELIBRIAS, 1986; PARENTI, 1996; SANTOS *et al.*, 2003), associada a uma diversidade de outros fatores como o aparecimento da cerâmica por volta de 8.900 anos e o polimento da pedra há 9.200 anos (GUIDON; PESSIS, 1993), tem instigado a elaboração de rotas alternativas viáveis capazes de explicar o povoamento recuado do Continente Americano (GUIDON *et al.*, 2002; VALLADAS *et al.*, 2003; GUIDON, 2008).

É na área do Parque Nacional Serra da Capivara que existe a evidência de ocupação humana com mais de 50.000 anos (GUIDON *et al.*, 2002; SANTOS *et al.*, 2003; VALLADAS *et al.*, 2003).

Nos abrigos sob rocha do sudeste piauiense já foi possível determinar que a prática de realização das pinturas rupestres era uma atividade humana frequente há pelo menos 30.000 anos antes do presente (GUIDON *et al.*, 2002, 2009; WATANABE *et al.*, 2003; PESSIS; GUIDON, 2009).

Além das elevadas concentrações de sítios pré-coloniais existentes nos parques nacionais Serra da Capivara, Serra das Confusões e de Sete Cidades, há outras áreas privilegiadas em número de sítios arqueológicos, sobretudo no centro-norte do território piauiense, como nos municípios de São Miguel do Tapuio, de Castelo do Piauí, de Pedro II, de Piripiri e de Caxingó (NAP-UFPI/IPHAN, 1986-2006; MAGALHÃES, 2011).

Em Piripiri há pelo menos trinta sítios arqueológicos pré-históricos, sendo vinte e um deles registrados no Cadastro Nacional de Sítios Arqueológicos (CNSA), do Instituto do Patrimônio Histórico e Artístico Nacional (IPHAN).

As pesquisas sistemáticas na região arqueológica de Piripiri tiveram início em 2009, com diferentes abordagens analíticas, entre as quais a arqueométrica. A aplicação da arqueometria na investigação de diversos vestígios de atividade humana antiga, de sítios daquela área geográfica, tem sido feita na formação de recursos humanos do Curso de Graduação em Arqueologia e Conservação de Arte Rupestre e no Mestrado em Arqueologia, ambos do Centro de Ciências da Natureza, da Universidade Federal do Piauí. Os discentes têm sido treinados no desenvolvimento de projetos de iniciação científica (com ou sem bolsas de estudos) e/ou pelo

desenvolvimento de Trabalhos de Conclusão de Curso, da referida Graduação. Mais recentemente alguns discentes têm demonstrado interesse em continuar pesquisando os vestígios pré-históricos da área durante o Mestrado em Arqueologia, da mesma IFES.

A arqueometria, por sua natureza de interface entre diferentes campos do conhecimento humano, para sua efetivação, necessita de laboratórios e equipamentos, muitas vezes de custo elevado e alta complexidade. Nesse sentido, os trabalhos até agora desenvolvidos (pontualmente análises arqueométricas de materiais arqueológicos de sítios da região de Piripiri) foram efetuados nos laboratórios do Departamento de Química, do Departamento de Física e no Laboratório de Arqueometria e Arte Rupestre da própria Universidade Federal do Piauí (UFPI; em Teresina, PI); em Laboratórios do Departamento de Química e do Departamento de Física da Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG; em Belo Horizonte, MG) e em Laboratórios do Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear (CDTN, em Belo Horizonte, MG). Há também colaboração científica para utilização de laboratórios da Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri (UFVJM; em Diamantina, MG).

A Arqueometria

O termo Arqueometria foi proposto em 1958 por Christopher Hawkes (TITE, 2004; POLLARD *et al.*, 2007), em Oxford, e foi usado de forma substancialmente genérica, embora desde o início estivesse mais vinculado ao uso de medidas físicas na análise de materiais arqueológicos. O surgimento desse termo ocorreu em um período em que a Arqueologia passava por uma série de transformações e que pode ser seguramente chamado de “ditadura da comprovação experimental”, o que tem perdurado até o presente.

Muitos conceitos/definições têm aparecido para o termo Arqueometria, alguns genéricos demais, outros demasiadamente restritos (por vezes circunscritos a um único tipo de vestígio arqueológico, como cerâmica, por exemplo). Fato é que o termo Arqueometria também tem sido “banalizado” e aplicado erroneamente (opinião pessoal do autor), para se referir simplesmente

à enumeração-contagem de artefatos ou a medidas de perímetros, diâmetros ou extensões de peças arqueológicas.

Tomadas em sua totalidade, a vasta maioria das publicações que versam sobre o termo em foco, permitem, com muita margem de segurança, afirmar que, atualmente, Arqueometria refere-se à aplicação de técnicas de exames e de análises científicas na investigação em Arqueologia, ou, mais rigorosamente, que Arqueometria refere-se às caracterizações química e mineralógica dos mais diversos materiais e registros arqueológicos, usando as ciências da natureza, em especial a Química e a Física, ainda que também sejam observadas importantes contribuições pelo uso de outros ramos do conhecimento, como a Biologia e, com o advento da informática, pelo emprego de ferramentas matemáticas e tratamentos estatísticos, entre outros. É uma área multi e interdisciplinar, que tem como principal objetivo a investigação da composição químico-mineralógica, da tecnologia, da proveniência, da cronologia e da estrutura de materiais antigos, aspectos que são de fundamental importância para a ciência da conservação (SCOTT; MEYERS, 1992; WAGNER; KYEK, 2004; FELICÍSSIMO *et al.*, 2004; BINTLIFE, 2004, 2006; POLLARD *et al.*, 2007; APPOLONI; PARREIRA, 2007; SANTOS *et al.*, 2007; BONA *et al.*, 2007; TOYOTA *et al.*, 2008).

As pesquisas brasileiras que se dedicam à investigação de materiais arqueológicos têm focado mais na análise de obras de arte e na arquitetura colonial. Os vestígios pré-históricos mais abordados são os fragmentos cerâmicos. Entre os trabalhos especificamente voltados para as caracterizações química e mineralógica de pinturas rupestres, pigmentos minerais e eflorescências salinas, alguns podem ser assinalados:

i) no Piauí

As pesquisas arqueométricas tiveram início com o doutoramento de Maria Conceição Soares Meneses Lage, que analisou pinturas rupestres, pigmentos minerais e depósitos de alteração do sudeste piauiense (LAGE, 1990, 1996, 1999) e, desde então, vem orientando alunos com essa abordagem, contemplando também a investigação de outros vestígios de atividade humana antiga. Na análise de arte rupestre do Piauí ainda é

possível listar Emanuel Martins de Sousa (SOUSA, 2002), que investigou a composição das pinturas do Parque Nacional de Sete Cidades; Mishell Santos Ibiapina (IBIAPINA, 2007), que se dedicou às pinturas rupestres da Toca do Joel; Cavalcante *et al.* (2007), que investigaram as eflorescências salinas dos sítios Toca do Boqueirão da Pedra Furada e Toca do Fundo do Baixão da Pedra Furada; Luis Carlos Duarte Cavalcante (CAVALCANTE, 2008), que analisou pinturas rupestres e depósitos de alteração de sítios do sudeste e centro-norte do estado; Maria Cleidiane Pinheiro de Souza (SOUZA; 2009), que abordou os registros pintados e depósitos de alteração dos sítios Pedra Furada dos Picos e Letreiro do Ninho do Urubu, situados em Castelo do Piauí; Tetisuelma Leal Alves (ALVES, 2010), que investigou as pinturas rupestres pré-históricas de dois sítios do município de Pedro II; Lívia Martins dos Santos (SANTOS, 2010), que analisou as pinturas do complexo de sítios Salão dos Índios, também de Castelo do Piauí; Asfora *et al.* (2010), que analisaram registros rupestres de cinco sítios do sudeste piauiense.

Mais recentemente podem ser mencionados os trabalhos desenvolvidos por Luis Carlos Duarte Cavalcante (CAVALCANTE, 2012), que em sua tese de Doutorado em Ciências – Química investigou pinturas rupestres, pigmentos minerais e eflorescências salinas de sítios arqueológicos dos estados do Piauí, da Bahia e do Ceará, no Brasil, e do Parque Nacional Perito Moreno, na Argentina, utilizando algumas técnicas analíticas inéditas, como a espectroscopia Mössbauer de elétrons de conversão e a difração de raios X em incidência rasante; Olavo Gomes Lima (LIMA O., 2013), que analisou as pinturas rupestres do sítio Letreiro da Pedra Riscada, em Domingos Mourão, com espectroscopia Raman; Cavalcante, Gonçalves e Fabris (2013), que efetuaram a caracterização arqueométrica das pinturas rupestres do abrigo Pedra do Dicionário, em Piripiri; Cecília Aparecida Lima (LIMA C., 2014), que analisou as pinturas rupestres e eflorescências salinas do abrigo Pedra do Atlas, em Piripiri; Heraldia Kelis Sousa Bezerra da Silva (SILVA, 2015), que utilizou a espectroscopia Mössbauer do ^{57}Fe em geometria de retroespalhamento de raios γ , para investigar as pinturas rupestres do abrigo Pedra do Cantagalo I, em Piripiri; Yana Raquel

Viana Alves, que utilizou a espectroscopia Raman, para analisar as pinturas rupestres da Pedra do Cantagalo I, em Piripiri.

ii) no Rio Grande do Norte

Ana Catarina Peregrino Torres Ramos (1995) investigou os pigmentos do sítio Pedra do Alexandre, de Carnaúba dos Dantas.

iii) no Ceará

Marcélia Marques (2002) analisou sítios do sertão central do Ceará.

iv) em Pernambuco

Laiane de Moura Fontes (2010) trabalhou com sítios pernambucanos do Vale do Catimbau.

v) em Minas Gerais

Em Minas Gerais pode-se assinalar o trabalho de Costa, Cruz Souza e Jesus Filho (1991), que analisaram amostras de pinturas rupestres de um sítio situado a aproximadamente 100 km de Belo Horizonte; Helena David (DAVID, 2001), que investigou os materiais das pinturas e das degradações do Abrigo Norte do Janelão; Klingelhöfer *et al.* (1999, 2002), que analisaram *in situ* as pinturas rupestres do sítio Santana do Riacho, na Serra do Cipó; Francisco Nascimento Lopes (LOPES, 2005), que investigou pinturas rupestres e depósitos de alteração do Abrigo Norte do Janelão, no Vale do Peruaçu; Pinheiro, Cruz Souza e Yoshida (2007), que analisaram camadas de oxalato de cálcio nos abrigos Malhador, Janelão e Toca Vermelha; Pinheiro, Yoshida e Cruz Souza (2010), que investigaram crostas de origem biológica dos sítios Malhador, Janelão e Toca Vermelha, no Vale do Rio Peruaçu; Faria e colaboradores (2011), que se dedicaram à análise das pinturas rupestres e produtos de degradação microbiológica do Abrigo do Janelão.

vi) no Paraná

Recentemente, Appoloni e colaboradores (2010) realizaram análises *in situ* das pinturas rupestres do sítio Jaguariaíva 1.

O objetivo deste artigo é reportar as pesquisas arqueométricas desenvolvidas nos sítios de arte rupestre

da região arqueológica de Piripiri, no norte do Piauí, Brasil, visando evidenciar um panorama geral das técnicas analíticas que têm sido utilizadas na investigação dos vestígios pré-históricos, bem como quais sítios já foram submetidos a esse tipo de procedimento.

Os sítios arqueológicos investigados

Os sítios arqueológicos selecionados para investigação são os mais representativos da área, quer pela variedade de cores das pinturas rupestres, pelos tipos de motivos rupestres representados, pela diversidade de tipos de vestígios pré-históricos existentes, entre outros.

i) Pedra do Cantagalo I

O sítio Pedra do Cantagalo I é um grande abrigo sob-rocha arenítica da Formação Cabeças, localizado no povoado Jardim, a aproximadamente 30 km da sede municipal de Piripiri, nas coordenadas geográficas 4°25'07,7" Sul e 41°40'20,2" Oeste, a aproximadamente 232 metros de altitude em relação ao nível médio do mar (Datum WGS 84). As paredes, reentrâncias e saliências da área abrigada estão decoradas com mais de 1900 pinturas rupestres de exuberante beleza e grande impacto visual, representando, sobretudo, grafismos geometrizados, havendo também carimbos de mãos, zoomorfos e alguns poucos antropomorfos, pintados nas cores preta, amarela, cinza, branca, rosa, vinho, alaranjada e, majoritariamente, em diferentes tonalidades da cor vermelha. Os painéis pictóricos exibem frequente recorrência dos registros rupestres pintados, bem como sobreposição dos grafismos representados e das manchas das tintas pré-históricas utilizadas para fazer as pinturas. Há também diversas gravuras rupestres, efetuadas tanto nas paredes quanto no piso do abrigo, destacando-se o elevado número de cúpulas e de pilões. A ocorrência de gravuras pintadas deve ser enfatizada, pois é um aspecto especialmente raro em sítios arqueológicos brasileiros (CAVALCANTE; RODRIGUES A., 2010).

Nos sedimentos superficiais do sítio foram encontrados vestígios de cultura material, tais como líticos lascados e polidos, restos cerâmicos, pigmentos minerais com indícios de preparação (ocres vermelhos;

provavelmente utilizados na elaboração dos grafismos) e um moedor com resíduos de pigmentos (CAVALCANTE; RODRIGUES, 2010).

ii) Pedra do Dicionário

O sítio Pedra do Dicionário está localizado no povoado Buriti dos Cavalos, área rural do município de Piripiri, nas coordenadas geográficas 04°26'03,5" Sul e 41°37'49,1" Oeste, a aproximadamente 331 metros de altitude em relação ao nível médio do mar (Datum WGS 84). É um abrigo sob-rocha arenítica da Formação Cabeças, contendo 356 grafismos rupestres pintados e alguns poucos gravados em forma de cúpulas. As pinturas rupestres desse abrigo foram feitas predominantemente em diversas tonalidades de vermelho, havendo também grafismos amarelos, nas cores vinho, rosa, preta e em tons de alaranjado, destacando-se uma inscrição na cor cinza-esverdeada, pela raridade. Além da policromia, há sobreposições e recorrências dos registros rupestres (CAVALCANTE; RODRIGUES P., 2012; CAVALCANTE; GONÇALVES; FABRIS, 2013).

iii) Pedra do Atlas

O sítio Pedra do Atlas (também conhecido popularmente como Sítio ou Pedra dos Bruxos) impressiona pela beleza cênica e profusão de cores na elaboração dos registros gráficos. Localiza-se no povoado Buriti dos Cavalos, nas coordenadas geográficas 4°26'02,0" Sul e 41°37'49,2" Oeste, a aproximadamente 317 metros em relação ao nível médio do mar. Constitui-se de um abrigo sob-rocha, ruiforme, em arenito da Formação Cabeças, em acelerado processo de degradação. Apresenta registros rupestres pintados e gravados. Os registros pintados foram feitos em padrões cromáticos que variam do vermelho-claro ao vermelho-escuro, apresentando-se também em tonalidades de vinho, amarelo, laranja, e nas cores cinza e amarelo-amarronzado-esverdeado, totalizando 423 registros rupestres, além de grande número de manchas gráficas com vestígios de pigmentos. As pinturas rupestres desse abrigo representam grafismos puros (sobretudo geometrizados), carimbos de mãos, antropomorfos, zoomorfos e armas e se caracterizam muito especialmente pela frequência de sobreposições, variedade estilística e

recorrência das inscrições policromáticas (propulsores) de dardos aparecem pintados 112 vezes, com variadas estilizações e em diferentes momentos de evolução gráfica) (CAVALCANTE; RODRIGUES, 2009).

iv) Letreiro da Pedra Riscada

O sítio arqueológico Letreiro da Pedra Riscada é um abrigo sob-rocha arenítica da Formação Cabeças, localizado no povoado "Há Mais Tempo", nas coordenadas geográficas 4°11'42,9" Sul e 41°26'58,8" Oeste, na área rural do município de Domingos Mourão (próxima do limite com o município de Piripiri), estado do Piauí. As paredes e o teto do abrigo contêm 164 inscrições rupestres (em sua maioria círculos concêntricos, carimbos de mãos e conjuntos de pontos) pintadas predominantemente em tonalidades diferentes de vermelho, com alguns motivos em amarelo (CAVALCANTE, 2011).

Parte experimental

i) Coleta e preparação das amostras

As amostras de pinturas rupestres, pigmentos minerais, eflorescências salinas e de um moedor com resquícios de pigmento foram coletadas, etiquetadas e armazenadas em sacos e/ou frascos plásticos adequados, limpos e secos. O procedimento de coleta seguiu técnicas específicas que visam atender a representatividade dos objetos de estudo, mas também que respeitam a integridade dos vestígios arqueológicos. Para tanto, no caso das pinturas rupestres, por exemplo, foram escolhidas áreas dos registros gráficos localizadas de preferência em pontos de degradação do suporte rochoso. O procedimento foi executado de forma que as amostras fossem grandes o bastante para atender às análises pretendidas e pequenas o suficiente para evitar, tanto quanto possível, danos aos painéis de arte rupestre. O uso de ferramentas microcirúrgicas e odontológicas foi necessário e, em geral, o tamanho das amostras foi da ordem de alguns milímetros, com massa de alguns miligramas.

Pela natureza e particularidade, as amostras de pinturas rupestres não foram submetidas a nenhuma preparação especial. Apenas os pigmentos minerais e algumas eflorescências salinas foram pulverizados

com o auxílio de um almofariz e pistilo de ágata, quando conveniente. A maioria das medidas analíticas foi efetuada com as amostras da forma em que foram coletadas em campo.

ii) Os exames

Código Munsell de cores

No laboratório, sob luz de vapor de mercúrio, as cores das amostras coletadas foram comparadas, para atribuição dos códigos internacionais correspondentes, de acordo com os padrões da escala Munsell (MUNSELL, 1975).

Estereomicroscópio trinocular

As amostras coletadas foram submetidas a exames óptico-visuais em um estereomicroscópio trinocular Zeiss, modelo Stemi 2000-C, com recurso de ampliação de imagem de até 50 vezes.

Microscópio digital portátil USB

Exames também foram feitos com o auxílio de um microscópio digital portátil USB ProScope HR CSI Science Level 2, com jogo de lentes possuindo recurso de ampliação de imagem de 10x, 30x, 50x, 100x, 200x e 400x.

iii) As análises

Fluorescência de raios X por dispersão de energia (EDXRF)

A determinação da composição química elementar foi feita em um espectrômetro de fluorescência de raios X por dispersão de energia, Shimadzu EDX-720, sob vácuo de 40 Pa (quando conveniente) e colimadores de 1, 3, 5 e 10 mm, dependendo da necessidade.

Difração de raios X (DRX), método do pó

A identificação das fases cristalinas presentes foi realizada com o auxílio de um difratômetro Rigaku, modelo Geigerflex, com tubos de cobalto (Co K α) e de cobre (Cu K α), tensão de 32,5 kV e corrente de 25,0 mA.

As varreduras foram feitas, em sua maioria, no intervalo de 4 a 80° (2 θ), com velocidade de 4° (2 θ)/min.

O silício foi usado como padrão interno ou externo, dependendo da conveniência da medida.

Difração de raios X em incidência rasante (GIXRD)

A difração de raios X em baixo ângulo foi realizada em um equipamento da Rigaku Corporation, modelo Ultima IV, com tubo de cobre (Cu K α = 1,540562 Å) e filtro de níquel, tensão de 40 kV e corrente de 30 mA. As varreduras foram feitas no intervalo de 10 a 100° (2 θ), com passo de 0,03 e ângulo de 3°. Em todas as amostras analisadas, fez-se a coleta de dados tanto na face pintada quanto na face oposta (substrato), como branco analítico.

Espectroscopia Raman (ER)

Os espectros Raman característicos das amostras foram coletados em um espectrômetro Micro-Raman Confocal Bruker, modelo Senterra, usando as linhas de *laser* de 785 nm e 532 nm e variando-se tanto o tempo de coleta quanto a potência (10 e 25 mW) do equipamento, dependendo da superfície amostral de interesse.

Espectroscopia Mössbauer do ⁵⁷Fe em geometria de transmissão (MS)

As medidas Mössbauer em geometria de transmissão foram realizadas em espectrômetros convencionais com aceleração constante de fontes de ⁵⁷Co em matriz de Rh e ~25 mCi de atividade. Os deslocamentos isoméricos foram corrigidos em relação ao α Fe, padrão também usado para a calibração da escala de velocidade Doppler. A maioria das medidas foi feita à temperatura ambiente, ~298 K, embora, eventualmente, criostatos de banho, com nitrogênio líquido, tenham sido usados, para medidas a 110 K e 80 K, e um refrigerador a hélio, para medidas a 21 K e 20 K. Os dados coletados foram ajustados por um algoritmo pelo método dos mínimos quadrados, com o uso do programa de computador NORMOS-90 (programa de computação escrito por R. A. Brand, Laboratorium für Argewandte Physik, Universität Duisburg, D-47048, Duisburg-Germany).

As amostras de pinturas rupestres foram analisadas da forma como foram coletadas no campo (em pequenos fragmentos de rocha, contendo uma finíssima camada de tinta pré-histórica) e a superfície contendo o material pigmentante foi posta na direção da fonte radioativa.

Espectroscopia Mössbauer do ^{57}Fe em geometria de retroespalhamento de elétrons de conversão (CEMS)

Espectros Mössbauer também foram obtidos com um espectrômetro em geometria de retroespalhamento para elétrons de conversão, equipado com uma fonte de ^{57}Co em matriz de Rh e ~ 80 mCi de atividade. Todas as medidas de CEMS foram realizadas à temperatura ambiente, ~ 298 K. A correção dos deslocamentos isoméricos igualmente foi feita em relação ao αFe , mesmo padrão usado para a calibração da escala de velocidade Doppler. O ajuste dos dados experimentais também foi efetuado com o uso do programa de computador NORMOS-90.

Espectroscopia Mössbauer do ^{57}Fe em geometria de retroespalhamento de raios γ (MIMOS)

Medidas Mössbauer igualmente foram efetuadas usando um espectrômetro Mössbauer miniaturizado MIMOS II com aceleração constante de uma fonte de ^{57}Co em matriz de Rh e ~ 25 mCi de atividade. Os deslocamentos isoméricos também foram corrigidos em relação ao αFe , padrão também usado para a calibração da escala de velocidade Doppler. As medidas foram feitas à temperatura ambiente, ~ 298 K. Os dados coletados foram ajustados por um algoritmo pelo método dos mínimos quadrados, com o uso dos programas de computador NORMOS-90 e NORMOS for IGOR Pro 6.1 (WaveMetrics, Inc.).

Magnetização de saturação (σ)

As medidas de magnetização de saturação foram feitas usando-se um magnetômetro portátil (COEY *et al.*, 1992), com um campo magnético fixo de 0,3 tesla, produzido por um ímã permanente em

configuração de “cilindro mágico”, construído de uma liga polimerizada de Nd-Fe-B. Neste equipamento, a amostra, em tubo plástico semitranslúcido, é deixada passar na cavidade do cilindro e o sinal de tensão elétrica, induzida nas bobinas coletoras, é analisado por um circuito eletrônico digital. O valor do momento de dipolo magnético correspondente, da amostra, é apresentado em visor de cristal líquido, diretamente em unidades consistentes com o Sistema Internacional, $\mu\text{J T}^{-1}$. Conhecendo-se a massa da amostra, a magnetização é deduzida.

Para a determinação da magnetização de saturação das amostras, pesou-se aproximadamente 0,0250 g de níquel metálico, utilizado como padrão ($\sigma = 55 \text{ J T}^{-1} \text{ kg}^{-1}$), e aproximadamente, 0,1000 g das amostras. Foram feitas 30 leituras do padrão e das amostras respectivas, para se assegurar da reprodutibilidade dos resultados. O cálculo da magnetização de saturação das amostras foi então realizado considerando-se o valor médio das 30 leituras efetuadas.

Espectroscopia de energia dispersa (EDS)

Os espectros EDS foram coletados em um equipamento JEOL, modelo JXA-8900RL, com energia de 15,0 keV, potencial de aceleração de 15,0 kV e corrente de feixe de 12 nA. Previamente as amostras foram fixadas em fita adesiva de carbono dupla-face.

A obtenção dos mapas químicos, na microsonda, foi feita por mapeamento de 1024 x 1024 pontos, com tempo médio de residência do feixe em torno de 50,0 ms por ponto. Dessa forma, o tempo dedicado para a coleta completa dos mapas químicos de cada amostra foi da ordem de 15 a 16 h.

Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Para a obtenção das micrografias de MEV, as amostras, além de fixadas na fita adesiva de carbono dupla-face, também foram levadas para um evaporador a vácuo Edwards Pirani S01 Scancoat Six, com potencial de 15 kV, corrente de 35 A e pressão de $\sim 5 \times 10^{-2}$ torr, onde foi feita a deposição de ouro, geralmente durante um tempo de 20 a 30 s. As imagens foram obtidas em um

equipamento JEOL, modelo JSM-840A, operando com tensão de 15 kV e corrente de 60 pA.

Espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros na região do infravermelho foram registrados em pastilhas de KBr, usando um Spectrum BX FTIR Spectrometer da Perkin Elmer. As varreduras foram realizadas na faixa de 4.500 a 370 cm^{-1} , com 64 scans.

Reação com tiocianato

A análise química qualitativa, para verificar a presença de Fe^{3+} nas amostras, consistiu de ataque ácido com HCl 6 mol L^{-1} , durante 3 h, e posterior acréscimo do agente complexante, NH_4SCN 1 mol L^{-1} . O produto resultante da reação foi investigado por espectroscopia de absorção molecular na região ultravioleta visível.

Espectroscopia de absorção molecular na região do ultravioleta-visível (UV-Vis)

Os espectros eletrônicos foram coletados em um espectrofotômetro Hitachi de feixe duplo no tempo, modelo U-3000, operando com lâmpadas de deutério e tungstênio, troca de lâmpadas em $\lambda = 350,00$ nm, aberturas de fenda de 1 e 2 nm, voltagem de 200 V e cubetas de quartzo de 1 cm de caminho óptico, como recipientes para leitura experimental. As varreduras foram realizadas geralmente no intervalo de 1.000 a 200 nm, com velocidade de 600 nm min^{-1} , obedecendo a intervalos de amostragem de 1 nm.

Resultados

Aqui é impossível a apresentação dos dados obtidos e a discussão dos mesmos, uma vez que tanto o número de sítios estudados quanto o de amostras analisadas é relativamente elevado. Muitos dos resultados referendados estão em relatórios de iniciação científica, em monografias de Trabalhos de Conclusão de Curso de Graduação e na Tese de Doutorado de Cavalcante (2012). Oportunamente os resultados estão sendo divulgados

para a comunidade científica e para a sociedade. Até o presente momento já foram redigidos um capítulo de livro e um artigo que se encontram disponíveis na literatura:

- Análise química e mineralógica de pinturas rupestres da Pedra do Dicionário, Piripiri, Piauí, Brasil (CAVALCANTE; GONÇALVES; FABRIS, 2013).
- Pedra do Cantagalo I: uma síntese das pesquisas arqueológicas (CAVALCANTE *et al.*, 2014).

A divulgação prévia dos resultados coletados e do andamento das análises foi realizada em eventos científicos locais, nacionais e internacionais. A participação nos congressos gerou mais de uma dezena de apresentações (pôsteres e comunicações), com os dados publicados na forma de resumos.

Muitos resultados ainda precisam ser divulgados, e isto está ocorrendo conforme os manuscritos são elaborados e enviados para a editoria de periódicos das áreas de Arqueometria, de Arqueologia ou de Química.

Considerações finais

A aplicação da Arqueometria na investigação de vestígios de atividade humana pré-histórica de sítios da região arqueológica de Piripiri é um dos poucos trabalhos, nesta temática, realizados no Brasil que utilizam um espectro tão amplo de técnicas analíticas na caracterização químico-mineralógica de pinturas rupestres, de pigmentos minerais, de restos cerâmicos e de paleossedimentos.

Genericamente, pode-se considerar que algumas análises do material pigmentante foram prejudicadas pelo fato de os concentrados de pigmentos se alojarem nos poros existentes na superfície do suporte rochoso e pela frequente recorrência de eflorescências salinas, sobrepondo as pinturas rupestres.

A espectroscopia Mössbauer foi de grande importância, pois permitiu a identificação inequívoca da hematita, como fase mineral responsável pela cor vermelha das pinturas rupestres, e da goethita, como o pigmento das pinturas amarelas. Esse é um fato relevante, uma vez que os poucos trabalhos disponíveis na literatura, em geral, utilizam técnicas que permitem

apenas a verificação da constituição química elementar. Neste sentido, a espectroscopia Mössbauer mostrou-se como uma alternativa promissora, especialmente na análise de pinturas feitas à base de óxidos e oxidróxidos de ferro.

As medidas Mössbauer do ^{57}Fe em geometria de retroespalhamento de elétrons de conversão (CEMS) são inegavelmente mais adequadas para a caracterização químico-mineralógica de pinturas rupestres, mas nos casos de sobreposição por eflorescências salinas, dependendo da espessura da camada de sais, o filme pictórico pode se tornar inacessível, de forma que o uso de um espectrômetro Mössbauer miniaturizado (usando retroespalhamento de radiação gama) eventualmente é favorecido. No entanto, dependendo da composição do substrato rochoso e considerando o fator de diluição dos óxidos de ferro do filme pictórico, em relação ao suporte pétreo, a própria geometria de transmissão pode fornecer resultados muito satisfatórios.

A difração de raios X em incidência rasante (GIXRD) também se revelou uma excelente técnica para a análise de pinturas rupestres, pois permite a identificação simultânea tanto dos constituintes dos pigmentos pré-históricos quanto das eflorescências salinas.

Igualmente, a espectroscopia Raman revelou-se uma poderosa técnica investigativa para materiais arqueológicos, em especial pinturas rupestres, pois também permite a identificação simultânea dos diferentes constituintes dos pigmentos pré-históricos utilizados para preparar as tintas antigas.

As pinturas pretas são constituídas de carbono, presumivelmente de carvão vegetal, com exceção das pinturas pretas do sítio Pedra do Cantagalo I, que se revelaram como uma mistura de carbono, hematita e maghemita.

A pintura cinza também possui carbono em sua constituição, misturado com silicatos ricos em alumínio.

A pintura cinza-esverdeada é composta majoritariamente por minerais silicatados ricos em alumínio e por uma fase contendo carbono, eventualmente carvão vegetal.

A identificação de goethita, associada a resíduos de pigmento amarelo, e de hematita, associada a manchas de pigmento avermelhado, em um moedor do abrigo

Pedra do Cantagalo I, é um forte indicativo de que os pigmentos eram preparados, previamente à elaboração das pinturas rupestres. Essa suposição é reforçada pela diferença no teor de ferro, expresso como Fe_2O_3 , entre os pigmentos minerais recolhidos das jazidas e os que foram preparados pelos homens pré-históricos: nas jazidas, o ocre vermelho apresenta em geral menos de 25 massa%, enquanto o ocre vermelho preparado para a realização das pinturas rupestres possui mais de 40 massa%, podendo atingir até 71 massa%.

Todos os indícios experimentais, sobretudo as medidas Mössbauer que originaram sextetos com relativos baixos valores de campos magnéticos hiperfinos (em relação aos valores característicos, para hematita), apontam que as pinturas rupestres feitas com hematita e/ou goethita possuem diferentes populações de óxidos de ferro, algumas possivelmente marcadas pelo pequeno tamanho médio de partículas, elevada substituição isomórfica do ferro, na rede cristalina, por cátions, como o alumínio, por exemplo, levando a uma baixa cristalinidade.

Medidas em diferentes temperaturas demonstraram, de forma geral, espectros Mössbauer com anatomia mais definida com o abaixamento da temperatura, refletindo uma estrutura magnética bem ordenada. Igualmente, observou-se a diminuição do duplete central, muito embora, em quase todos os casos, o duplete não tenha desaparecido integralmente. Tomando os resultados experimentais globais, pode-se sugerir que parte do sinal atribuído ao duplete central seja oriunda de óxidos ou oxidróxidos de ferro e que parte seja originária, possivelmente, de ferro preso em estruturas de silicatos.

A microanálise por espectroscopia de energia dispersiva, de forma geral, sugeriu que os óxidos de ferro nas pinturas rupestres estão misturados com um pouco de argilominerais, aspecto corroborado pelas análises dos pigmentos minerais, tanto os coletados diretamente das jazidas quanto os que foram preparados por grupos humanos pré-históricos. Algumas medidas foram prejudicadas pela interferência da matriz rochosa e pelo fato, como já reportado, de os concentrados de pigmentos se encontrarem depositados nas pequenas depressões na superfície dos suportes pétreos, de forma

a impedir que os raios X atingissem o detector. Isso é resultante do pequeno tamanho das amostras, fato que impede o preparo mais apropriado das mesmas, para as microanálises. Os fragmentos minúsculos coletados devem ser úteis para análises com diferentes técnicas e necessitam ser preservados, para análises futuras, com técnicas mais sensíveis, enquanto as medidas *in situ* ainda não são possíveis.

Agradecimentos

O autor é grato ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), pelo apoio financeiro (processo 487148/2013-4) e pela concessão das bolsas de IC a Ruan Nery Gonçalves, Cecília A. Lima, Heraldia Kelis S. B. da Silva e a Elnathan Nicolás L. da Costa; à Universidade Federal do Piauí, pela concessão da bolsa de IC a Yana RV Alves, pela IC voluntária de Olavo G. Lima e de Elnathan Nicolás L. da Costa, bem como pelo transporte em algumas viagens de campo; à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG); à Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG); à Financiadora de Estudos e Projetos (FINEP); ao Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear (CDTN), pelas análises com EDXRF, CEMS e GIXRD. Em especial aos professores José Domingos Fabris (UFMG-UFVJM) e José Domingos Ardisson (CDTN), pelo apoio e incentivo acadêmicos.

Referências

ALVES, T. L. **Os constituintes químico-mineralógicos de pigmentos de sítios de Pedro II**. 2010. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal do Piauí, Teresina, 2010.

APPOLONI, C. R.; LOPES, F.; MELQUIADES, F. L.; PARELLADA, C. I. *In situ* pigments study of rock art at Jaguariaíva 1 archaeological site (Paraná, Brazil) by portable energy dispersive X-ray fluorescence (EDXRF). **Fundamentos**, v. 1, n. 9, p. 555-562, 2010.

APPOLONI; C. R.; PARREIRA, P. S. Doze anos de atividades em arte e arqueometria no Laboratório de Física Nuclear Aplicada da Universidade Estadual de Londrina. **Revista Brasileira de Arqueometria, Restauração e Conservação**, v. 1, n. 6, p. 301-304, 2007.

ASFORA, V. K. *et al.* Análises de pigmentos de pinturas rupestres localizadas em sítios do Parque Nacional Serra da Capivara. In: ENCONTRO Regional Nordeste da Sociedade de Arqueologia Brasileira, 1., 2010, Recife. **Livro de Resumos...** Recife: Sociedade de Arqueologia Brasileira, 2010. p. 55-56.

BINTLIFF, J. (Ed.). **A Companion to Archaeology**. Oxford: Blackwell Publishing Ltd, 2004, 2006.

BONA, I. A. *et al.* Análise arqueométrica de cerâmica tupiguarani da região central do estado do Rio Grande do Sul, Brasil, usando fluorescência de raios X por dispersão de energia (EDXRF). **Química Nova**, v. 30, n. 4, p. 785-790, 2007.

CAVALCANTE, L. C. D. **Arqueoquímica aplicada ao estudo de pigmentos, depósitos de alteração e paleossedimentos do Piauí**. 2008. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal do Piauí, Teresina, 2008.

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

_____. Pinturas rupestres e problemas de conservação do Letreiro da Pedra Riscada, Domingos Mourão, Piauí. **International Journal of South American Archaeology**, n. 9, p. 20-26, 2011.

CAVALCANTE, L. C. D. *et al.* Eflorescências salinas na Toca do Boqueirão da Pedra Furada e Toca do Fundo do Baixão da Pedra Furada. **Canindé** - Revista do Museu de Arqueologia de Xingó, n. 10, p. 239-249, 2007.

_____. Pedra do Cantagalo I: uma síntese das pesquisas arqueológicas. **Arqueología Iberoamericana**, n. 23, p. 45-60, 2014.

CAVALCANTE, L. C. D.; GONÇALVES, R. N.; FABRIS, J. D. Análise química e mineralógica de pinturas rupestres da Pedra do Dicionário, Piripiri, Piauí, Brasil. In: ALBUQUERQUE, M. L.; BORGES, S. E. N. **Identidades e diversidade cultural: patrimônio arqueológico e antropológico do Piauí-Brasil e do Alto Ribatejo-Portugal**. Teresina – Maçã: FUNDAC – CEIPHAR/ITM, 2013. p. 34-52.

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

_____. Pedra do Dicionário: registros rupestres e propostas de intervenção de conservação. **Clio Arqueológica**, v. 27, n. 2, p. 241-264, 2012.

- COEY, J. M. D.; CUGAT, O.; MCCAULEY, J.; FABRIS, J. D. A portable soil magnetometer. **Revista de Física Aplicada e Instrumentação**, v. 7, n. 1, p. 25-30, 1992.
- COSTA, G. M.; CRUZ SOUZA, L. A.; JESUS FILHO, M. F. Mössbauer study of rock paintings from Minas Gerais (Brazil). **Hyperfine Interactions**, v. 67, p. 459-462, 1991.
- DAVID, H. **Conservação de arte rupestre pré-histórica no Abrigo Norte do Janelão, Vale do Peruaçu, Minas Gerais**. 2001. Dissertação (Mestrado em Artes Visuais) - Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2001.
- FARIA, D. L. A. *et al.* Análise de pinturas rupestres do Abrigo do Janelão (Minas Gerais) por microscopia Raman. **Química Nova**, v. 34, n. 8, p. 1358-1364, 2011.
- FAURE, M.; GUÉRIN, C.; LUZ, M. F. Les parures des sépultures préhistoriques de l'abri-sous-roche d'Enoque (Parc National Serra das Confusões, Piauí, Brésil). **Anthropozoologica**, v. 46, n. 1, p. 27- 45, 2011.
- FAURE, M.; GUÉRIN, C.; PARENTI, F. Découverte d'une mégafaune holocène à la Toca do Serrote do Artur (aire archéologique de São Raimundo Nonato, Piauí, Brésil). **Comptes Rendus de l'Académie des Sciences de Paris**, v. 329, p. 443-448, 1999.
- FELICÍSSIMO, M. P. *et al.* Estudos arqueométricos de cerâmicas indígenas pré-coloniais das lagoas do Castelo e Vermelha, localizadas no Pantanal Sul-Mato-Grossense. **Canindé**, n. 4, 325-368, 2004.
- FONTES, L. M. **Caracterização espectroscópica de ocre, pinturas rupestres e depósitos salinos de sítios pernambucanos**. 2010. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal do Piauí, Teresina, 2010.
- GUÉRIN, C. *et al.* The Pleistocene fauna of Piauí (Northeastern Brazil): Palaeoecological and biochronological implications. **Fundamentos**, v. 1, n. 1, p. 55-103, 1996.
- GUÉRIN, C.; FAURE, M. Les Cervidae (Mammalia, Artiodactyla) du Pléistocène supérieur-Holocène ancien de la région du Parc National Serra da Capivara (Piauí, Brésil). **Geobios**, v. 42, p. 169-195, 2009.
- _____. *Macrauchenia patachonica* Owen (Mammalia, Litopterna) de la région de São Raimundo Nonato (Piauí, Nordeste brésilien) et la diversité des Macrauchiinae pléistocènes. **Geobios**, v. 37, p. 516-535, 2004a.
- _____. *Palaeolama (Hemiauchenia) niedae* nov.sp., nouveau Camelidae du Nordeste brésilien et sa place parmi les Lamini d'Amérique du Sud. **Geobios**, v. 32, n. 4, p. 629-659, 1999.
- _____. *Scelidodon piauiense* nov. sp., nouveau Mylodontidae Scelidotheriinae (Mammalia, Xenarthra) du Quaternaire de la région du parc national Serra da Capivara (Piauí, Brésil). **Comptes Rendus Palevol**, v. 3, p. 35-42, 2004b.
- GUIDON, N. A arte pré-histórica da área arqueológica de São Raimundo Nonato: síntese de dez anos de pesquisas. **Clio – Revista do Curso de Mestrado em História da Universidade Federal de Pernambuco**, n. 7, p. 3-80, 1985.
- _____. **L'art rupestre du Piauí dans le contexte sud-américain**. Une première proposition concernant méthodes et terminologie. 1984. Tese (Doctorat d'Etat ès Lettres et Sciences Humaines) – Université de Paris I, Paris, 1984.
- _____. Pedra Furada: uma revisão. Pedra Furada: une mise au point. Pedra Furada: a revision. **Fundamentos**, n. 7, p. 379-403, 2008.
- GUIDON, N.; DELIBRIAS, G. Carbon-14 dates point to man in the Americas 32,000 years ago. **Nature**, v. 321, p. 769-771, 1986.
- GUIDON, N.; LUZ, M. F. Sepultamentos na Toca do Enoque (Serra das Confusões-Piauí). **Fundamentos**, n. 8, p. 115-123, 2009.
- GUIDON, N.; PESSIS, A.-M. Recent discoveries on the Holocene levels of Sítio do Meio rock-shelter, Piauí Brasil. **Clio – Série Arqueológica**, v. 1, n. 9, p. 77-80, 1993.
- GUIDON, N.; PESSIS, A.-M.; MARTIN, G. Pesquisas arqueológicas na região do Parque Nacional Serra da Capivara e seu entorno (Piauí – 1998 – 2008). **Fundamentos**, n. 8, p. 1-61, 2009.
- GUIDON, N. *et al.* Pedra Furada, Brazil: paleoindians, paintings, and paradoxes. **Athena Review**, v. 3, n. 2, p. 42-52, 2002.
- HUBBE, M. *et al.* Brief communication: “Zuzu” strikes again - morphological affinities of the early Holocene human skeleton from Toca dos Coqueiros, Piauí, Brazil. **American Journal of Physical Anthropology**, v. 134, p. 285-291, 2007.
- IBIAPINA, M. S. **A Toca do Joel: um exemplo de aplicação da química na conservação e preservação de um sítio arqueológico**. 2007. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal do Piauí, Teresina, 2007.
- KINOSHITA, A. *et al.* Electron spin resonance dating of human teeth from Toca da Santa shelter of São Raimundo Nonato, Piauí, Brazil. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B**, v. 266, p. 635-639, 2008.
- KLINGELHÖFER, G. *et al.* In-situ Mössbauer spectroscopy of rock paintings from Minas Gerais (Brazil). In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON THE APPLICATIONS OF THE MÖSSBAUER EFFECT, 1999,

- Garmisch-Partenkirchen. **Programme and Abstracts...** Garmisch-Partenkirchen, 1999. p. T6/7.
- KLINGELHÖFER, G. *et al.* Rock paintings from Minas Gerais, Brasil, investigated by in-situ Mössbauer spectroscopy. **Hyperfine Interactions C**, v. 5, p. 423-426, 2002.
- 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.
- _____. Dating of the prehistoric paintings of the archaeological area of the Serra da Capivara National Park. In: STRECKER, M.; BAHN, P. (Org.). **Dating and the earliest known rock art**. Oxford: Oxbow Books, 1999. p. 49-52.
- _____. **Etude archéométrique de l'art rupestre du sud-est du Piauí – Brésil**. 1990. Tese (Doctorat Anthropologie - Ethnologie - Préhistoire) – Université de Paris I (Panthéon - Sorbonne), Paris, 1990.
- LESSA, A.; GUIDON, N. Osteobiographic analysis of skeleton I, Sítio Toca dos Coqueiros, Serra da Capivara National Park, Brazil, 11,060 BP: First results. **American Journal of Physical Anthropology**, v. 118, n. 2, p. 99-110, 2002.
- LIMA, C. A. **Análise arqueométrica de pinturas rupestres e eflorescências salinas do sítio Pedra do Atlas, Piripiri, Piauí**. 2014. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Arqueologia e Conservação de Arte Rupestre) – Universidade Federal do Piauí, Teresina, 2013.
- LIMA, O. G. **Análise de pinturas rupestres do Letreiro da Pedra Riscada por espectroscopia Raman**. 2013. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Arqueologia e Conservação de Arte Rupestre) – Universidade Federal do Piauí, Teresina, 2013.
- LOPES, F. N. **Espectroscopia Raman aplicada ao estudo de pigmentos em bens culturais: I – pinturas rupestres**. 2005. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade de São Paulo, São Paulo, 2005.
- MAGALHÃES, S. M. C. **A arte rupestre no centro-norte do Piauí: indícios de narrativas icônicas**. Tese (Doutorado em História) – Universidade Federal Fluminense, Niterói, 2011.
- MARQUES, M. **Grafismos rupestres da região do sertão central do Ceará: análise técnica e estado de conservação**. 2002. Dissertação (Mestrado em História) – Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2002.
- MUNSELL Color. **Munsell soil color charts**. Baltimore: Macbeth Division of Kollmorgen Corporation, 1975.
- NAP-UFPI/IPHAN. **Levantamento e Cadastramento de Sítios Arqueológicos do Estado do Piauí – 1ª a 10ª Etapas**. Teresina: NAP-UFPI, 1986-2006.
- PARENTI, F. Questions about the upper Pleistocene prehistory in Northeastern Brazil: Pedra Furada Rock Shelter in its regional context. **Fundamentos**, v. 1, n. 1, p. 15-53, 1996.
- PESSIS, A. M. **Imagens da pré-história: Parque Nacional Serra da Capivara**. São Paulo: FUMDHAM/Petrobrás, 2003.
- _____. **L'art rupestre préhistorique: Premiers registres de la mise en scène**. 1987. Tese (Doctorat d'Etat és Lettres et Sciences Humaines) – Université de Paris X, Paris, 1987.
- PESSIS, A. M.; GUIDON, N. Dating rock art paintings in Serra de Capivara National Park – combined archaeometric techniques. **Adoranten**, n. 1, p. 49-59, 2009.
- PEYRE, E.; GRANAT, J.; GUIDON, N. Dentes e crânios humanos fósseis do Garrincho (Brasil) e o povoamento antigo da América. **Fundamentos**, n. 8, p. 62-69, 2009.
- PEYRE, E.; GUÉRIN, C.; GUIDON, N.; COPPENS, Y. Des restes humains pléistocènes dans la grotte du Garrincho, Piauí, Brésil. **Comptes Rendus de l'Académie des Sciences de Paris**, v. 327, p. 335-360, 1998.
- PINHEIRO, L. M. M.; CRUZ SOUZA, L. A. YOSHIDA, M. I. Oxalato de cálcio em sítios arqueológicos: estudo de casos em abrigos no Parque Nacional Cavernas do Peruaçu (municípios de Januária e de Itacarambi-MG). **Revista Brasileira de Arqueometria, Restauração e Conservação**, v.1, n.5, p. 242-245, 2007.
- _____. Caracterização de crostas de origem biológica em sítios arqueológicos no Vale do Rio Peruaçu – MG. **Revista de História da Arte e Arqueologia**, n. 14, p. 123-132, 2010.
- POLLARD, A. M. *et al.* (Ed.). **Analytical chemistry in archaeology**. Cambridge: Cambridge University Press, 2007.
- RAMOS, A. C. P. T. **O sítio pré-histórico rupestre Pedra do Alexandre em Carnaúba dos Dantas, RN: estudo dos pigmentos**. 1995. Dissertação (Mestrado em História) – Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 1995.
- SANTOS, G. M. *et al.* A revised chronology of the lowest occupation layer of Pedra Furada Rock Shelter, Piauí, Brazil: the Pleistocene peopling of the Americas. **Quaternary Science Reviews**, v. 22, p. 2303-2310, 2003.
- SANTOS, J. O. *et al.* Arqueoestatística aplicada ao estudo composicional de cerâmicas arqueológicas. **Canindé**, n. 9, p. 59-88, 2007.
- SANTOS, L. M. **Análise químico-mineralógica de pinturas rupestres do sítio Salão dos Índios (Piauí-Brasil)**. 2010. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal do Piauí, Teresina, 2010.

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

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

SOUSA, E. M. **Parque Nacional de Sete Cidades - Piauí - Brasil: exame e análise química de pigmentos pré-históricos**. 2002. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal do Piauí, Teresina, 2002.

SOUZA, M. C. P. **Caracterização químico-mineralógica de pigmentos de arte rupestre pré-histórica dos sítios Pedra Furada dos Picos e Letreiro do Ninho do Urubu**. 2009. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal do Piauí, Teresina, 2009.

TITE, M. S. Archaeometry – an overview. In: Proceedings of the International School of Physics Enrico Fermi. **Course CLIV Physics Methods in Archaeometry**. Bologna: Società Italiana di Fisica, 2004. p. 347-356.

TOYOTA, R. G. *et al.* Estudo do efeito do tempero na cerâmica Marajoara. **Canindé**, n. 11, p. 55-64, 2008.

VALLADAS, H. *et al.* TL age-estimates of burnt quartz pebbles from the Toca do Boqueirão da Pedra Furada (Piauí, Northeastern Brazil). **Quaternary Science Reviews**, v. 22, p. 1257-1263, 2003.

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

WATANABE, S. *et al.* Some evidence of a date of first humans to arrive in Brazil. **Journal of Archaeological Science**, v. 30, p. 351-354, 2003.