Recebido em 17/02/2020 com aprovação final em 20/05/2020

**PINTURAS RUPESTRES DO SÍTIO ARQUEOLÓGICO
LETREIRO DA PEDRA RISCADA:
Micromorfologia, Composição Química e Espécies Ferruginosas
dos Filmes Pictóricos**

**RUPESTRIAN PAINTINGS FROM THE LETREIRO DA
PEDRA RISCADA ARCHAEOLOGICAL SITE:
Micromorphology, Chemical Composition and Ferruginous
Species of the Pictorial Films**

José de Jesus Nunes Júnior¹

juniornunes92@outlook.com

Luis Carlos Duarte Cavalcante²

cavalcanteufpi@ufpi.edu.br

74

RESUMO

Neste trabalho, a composição química e espécies ferruginosas de filmes pictóricos de pinturas rupestres do sítio arqueológico Letreiro da Pedra Riscada (Domingos Mourão, Piauí, Brasil) foram investigadas por fluorescência de raios X e espectroscopia Mössbauer e a micromorfologia foi examinada sob estereomicroscópio. Os exames físicos mostraram que os filmes pictóricos vermelhos ou amarelos aparecem dispersos sobre a superfície irregular do suporte arenítico, em geral com a tinta acumulada em cavidades mais ou menos profundas, pontos em que a coloração correspondente se intensifica. A composição química mostrou uma elevada proporção de ferro nos filmes pictóricos, em relação ao encontrado no substrato rochoso, e apontou, ainda, que os sais minerais estão atacando as tintas arqueológicas e removendo o ferro. Os espectros Mössbauer mostraram que os filmes pictóricos das pinturas vermelhas contêm hematita e que cada tonalidade diferente apresenta uma assinatura espectral Mössbauer específica.

Palavras-chave: Óxidos de ferro; Espectroscopia Mössbauer; Arqueometria.

¹ Discente, Departamento de Arqueologia, UFPI, Teresina, PI, Brasil.

² Laboratório de Arqueometria e Arte Rupestre, UFPI, Teresina, PI, Brasil.

ABSTRACT

In this work, the chemical composition and ferruginous species of pictorial films of rupestrian paintings from the Letreiro da Pedra Riscada archaeological site (Domingos Mourão, Piauí, Brazil) were investigated by X-ray fluorescence and Mössbauer spectroscopy and the micromorphology was examined under stereomicroscope. Physical examinations has shown that red or yellow pictorial films appear scattered on the uneven surface of the sandstone support, usually with the accumulated paint in deeper or lesser cavities, areas in that the corresponding coloration intensifies. The chemical composition showed a high proportion of iron in the pictorial films, compared to that found in the rocky substrate, and pointed out that the mineral salts are attacking the archaeological paints and removing the iron. The Mössbauer spectra have shown that the pictorial films of the red paintings contain hematite and that each different tonality has a specific Mössbauer spectral signature.

Keywords: Iron oxides; Mössbauer spectroscopy; Archaeometry.

75

CONTEXTO DA PESQUISA

O Nordeste brasileiro tornou-se uma região de destaque, devido a abundância de sítios arqueológicos distribuídos por toda sua extensão territorial, na qual muitos grupos humanos, que a ocuparam em tempos remotos, utilizaram algumas formações rochosas como abrigos, onde deixaram indícios de sua ocupação, na forma de pinturas e/ou de gravuras rupestres, além de outros tipos de materiais arqueológicos (GUIDON, 1985, 1987; PARENTI, 1993; MARTIN, 2005; GUIDON; PESSIS; MARTIN, 2009).

Dos Estados da Federação que compõem o Nordeste do Brasil, o Piauí ganha notoriedade em razão do extenso acervo arqueológico de sítios pré-coloniais,

predominantemente de arte rupestre. O Sudeste desse Estado é conhecido internacionalmente, por abrigar a maior concentração de sítios de arte rupestre do mundo, no Parque Nacional Serra da Capivara, área na qual as pesquisas arqueológicas têm sido coordenadas pela arqueóloga Niède Guidon e executadas por uma equipe multidisciplinar, desde o início da década de 1970 (GUIDON, 1985, 1987, 1989; LAROCHE; LAROCHE, 1987; MARTIN, 2005; GUIDON; PESSIS; MARTIN, 2009). No Centro-Norte do Piauí, desde a segunda metade da década de 1980, diversas expedições foram realizadas a campo (NAP-UFPI/IPHAN, 1986-2006), possibilitando identificar e estudar centenas de sítios arqueológicos contendo arte rupestre (MAGALHÃES, 2011; CAVALCANTE, 2015a, 2015b, 2016).

Desse acervo, destaca-se aqui o sítio arqueológico Letreiro da Pedra Riscada, localizado no povoado Há Mais Tempo (Figura 1), área rural do município de Domingos Mourão, na região Centro-Norte do Piauí, na margem da PI-258, que possibilita acesso à sede administrativa. Trata-se de um abrigo sob-rocha arenítica da Formação Cabeças, membro Oeiras, situado a 113 metros de altitude, em relação ao nível do mar, cujas dimensões são de 11,10 metros de extensão e 2,20 metros de projeção máxima da área abrigada. O abrigo rochoso contém 164 pinturas rupestres (Figura 2), confeccionadas predominantemente em diferentes tonalidades de vermelho, ocorrendo alguns motivos em amarelo (CAVALCANTE, 2011). As figuras mais recorrentes são círculos concêntricos, carimbos de mão e alguns conjuntos de digitais.

Figura 1. Localização geográfica do sítio arqueológico Letreiro da Pedra Riscada.

O objetivo primordial deste trabalho foi realizar a análise arqueométrica das pinturas rupestres do sítio arqueológico Letreiro da Pedra Riscada, com foco na micromorfologia, na composição química e nas espécies ferruginosas dos filmes pictóricos.

De modo mais específico, objetivou-se: (i) conhecer a anatomia das camadas de tintas das pinturas rupestres, com recursos de ampliação e obtenção de imagens, usando um estereomicroscópio; (ii) determinar a composição química elementar dos filmes pictóricos, por fluorescência de raios X; (iii) caracterizar, por espectroscopia Mössbauer do ^{57}Fe , as espécies ferruginosas constituintes das

camadas de tintas, responsáveis pelas cores vermelhas e amarelas das pinturas rupestres.

Figura 2. Vista panorâmica do sítio Letreiro da Pedra Riscada e da vegetação típica de seu entorno no período chuvoso e detalhes das pinturas rupestres do abrigo arenítico.

PINTURAS RUPESTRES E ARQUEOMETRIA

As pinturas rupestres são expressões gráficas pintadas em superfícies rochosas (MARTIN, 2005) e estão entre os principais vestígios arqueológicos que evidenciam antigas atividades humanas. A sua distribuição e a diversificação em diferentes partes do mundo não podem ser explicadas apenas levando em consideração transformações culturais conduzidas pelo difusionismo de ideias, mas, por outro lado, têm origens biológicas, na evolução e no aumento da

capacidade cognitiva do *Homo sapiens*, que resultaram em significativos marcadores culturais (MITHEN, 2002; MARTIN; GUIDON, 2010).

Mithen (2002) utiliza uma abordagem interdisciplinar, combinando observações, com o objetivo de fornecer uma descrição da evolução intelectual e do aumento da capacidade cognitiva do gênero *Homo*, propondo que a evolução da mente humana ocorreu por meio do que ele chama de recapitulação da mente e do modelo catedrático correspondente, aspectos que resultaram em uma explosão cultural e proporcionaram o surgimento de diversas manifestações culturais nunca antes vistas, como o surgimento das atividades picturais, manifestadas nas pinturas rupestres, por exemplo.

A Teoria dos Sistemas, desenvolvida e aplicada à Arqueologia na segunda metade do século XX, compreende e divide as sociedades humanas em sistemas socioculturais com base em regras fundamentais que regem o comportamento de tais sistemas, regras essas aptas a descrever os aspectos significativos do funcionamento de qualquer sistema, independentemente da natureza específica, considerando o *feedback* como impacto retroativo gerador de mudanças nos sistemas socioculturais (TRIGGER, 2004). Essa teoria considera que os indivíduos sempre atuaram em suas respectivas culturas de maneiras diferenciadas, tornando o sistema cultural como uma espécie de conjunto onde os diferentes papéis funcionais encontram-se inter-relacionados.

Trigger (2004) coloca que Binford (1962, 1965) considerou sistemas culturais adaptativos compostos por três subsistemas inter-relacionados: tecnologia, organização social e ideologia. Este autor afirmou ainda que as interações não ocorriam em apenas um único subsistema cultural, mas refletiam em todos os três: (i) os aspectos técnico-econômicos dos artefatos refletem sua produção e utilização no ambiente; (ii) os sociotécnicos fazem parte do domínio social e do seu contexto básico; e (iii) os ideotécnicos correspondem ao domínio ideológico. Considerando os subsistemas de Binford, as pinturas rupestres pertencem aos ideotécnicos, pois correspondem a uma manifestação ideológica por parte dos seus produtores e uma manifestação técnica na preparação dos pigmentos e/ou das tintas.

80

Schiffer (1972) propôs a tese de que a cultura material encontrada no registro arqueológico, produzida pelos sistemas culturais, está sujeita aos processos culturais e naturais, e estabeleceu os conceitos de contexto sistêmico e contexto arqueológico. Considerando o caráter arqueológico das pinturas rupestres, o seu distanciamento do contexto sistêmico e as problemáticas do contexto arqueológico, resulta impossível acessar os aspectos ideológicos dos responsáveis pela criação dos registros rupestres, sejam eles pintados ou gravados.

Reconhecendo a impossibilidade de se aproximar dos aspectos ideológicos dos indivíduos que produziram o contexto sistêmico e considerando realisticamente o acesso somente ao contexto arqueológico, descarta-se a ideologia e se considera apenas a tecnologia empregada em tal manifestação cultural, que pode ser

compreendida, no caso das pinturas rupestres, por meio de dois componentes fundamentais: de um lado o suporte rochoso, como agente passivo natural, e de outro os pigmentos e/ou tintas, preparados com o objetivo de produzir as figuras sobre o suporte rochoso, como agente ativo cultural.

Os pigmentos arqueológicos eram produzidos a partir de componentes minerais encontrados na natureza (ALVES et al., 2011; CHALMIN; MENU; VIGNAUD, 2003; SANTOS et al., 2018; LAGE et al., 2016) e colorações vermelhas e amarelas, por exemplo, eram obtidas pelo uso de ocre ricos em espécies ferruginosas, como a hematita (fórmula química ideal, $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$) e a goethita (αFeOOH), respectivamente. Outras cores podiam ser obtidas por meio de outros materiais, como carvão vegetal, ossos queimados ou óxido de manganês (MnO_2), para a cor preta, por exemplo; o uso de outros minerais ou a combinação de diferentes minerais entre si, possibilitava a obtenção de outras cores, a depender do interesse dos grupos humanos autores das pinturas rupestres. A possibilidade da utilização de pigmentos de origem vegetal é considerada, entretanto, esses materiais não são evidenciados no contexto arqueológico, muito provavelmente pelo favorecimento de degradação ao longo do tempo (ALVES et al., 2011).

A Arqueometria tem desempenhado um papel fundamental como uma importante estratégia experimental interdisciplinar para as pesquisas arqueológicas, referindo-se mais especificamente à caracterização químico-mineralógica dos mais diversos materiais arqueológicos, usando as ciências da natureza, entre outras áreas do

conhecimento (WAGNER; KYEK, 2004; FELICÍSSIMO et al., 2004; POLLARD et al., 2007; CAVALCANTE, 2015a). Portanto, constitui uma área multidisciplinar que possui o objetivo de elucidar problemáticas relacionadas ao contexto arqueológico. Em especial, no caso das pinturas rupestres, as composições química e mineralógica, além de características morfológicas, entre outras, dos filmes pictóricos podem ser acessadas pelo uso de várias técnicas analíticas.

Chalmin et al. (2003) realizou a caracterização química e mineralógica das famosas pinturas rupestres da Gruta de Lascaux, na França, produzidas no Paleolítico Superior Europeu. Esses autores analisaram amostras dos filmes pictóricos, objetivando determinar os métodos utilizados na preparação dos pigmentos e as formas de aplicação das tintas, pelos grupos humanos autores, no substrato rochoso. Por meio das análises, identificaram que espécies ferruginosas, como hematita e goethita, entre outros minerais foram manipulados na preparação dos pigmentos e que tal procedimento foi realizado utilizando variadas técnicas, como moagem, mistura ou aquecimento, além disso obtiveram informações relacionadas à origem geográfica dos minerais manipulados na preparação dos pigmentos. Esses dados foram obtidos somente em virtude do emprego de diversas técnicas analíticas: microscopia eletrônica de varredura acoplada a espectroscopia de energia dispersiva (MEV-EDS), espectroscopia de emissão de raios X induzida por partículas (PIXE), difração de raios X (DRX), microscopia eletrônica de transmissão acoplada a espectroscopia de energia dispersiva (TEM-EDS), espectroscopia no infravermelho.

As primeiras pesquisas no Piauí voltadas para análises arqueométricas de pigmentos minerais em pinturas rupestres tiveram início com o doutoramento de Maria Conceição Soares Meneses Lage, nos sítios do Parque Nacional Serra da Capivara (LAGE, 1990, 1996). Desde então, Lage vem impulsionando e orientando pesquisas com abordagens arqueométricas (ALVES et al., 2011; LAGE et al., 2016; SANTOS et al., 2018).

Mais recentemente, Cavalcante dedicou sua tese de doutoramento à:

Caracterização química e mineralógica de pinturas rupestres pré-históricas, de pigmentos minerais e de eflorescências salinas de sítios arqueológicos localizados nos estados do Piauí, Bahia e Ceará, no Brasil, e no Parque Nacional Perito Moreno, na Argentina. Amostras foram investigadas no laboratório por diversas técnicas analíticas, incluindo (i) espectroscopia Mössbauer de elétrons de conversão e transmissão do ^{57}Fe ; (ii) difração de raios X em incidência rasante; (iii) espectroscopia de energia dispersiva; (iv) microscopia eletrônica de varredura; (v) difração de raios X do pó; (vi) fluorescência de raios X por dispersão de energia e (vii) espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier. Os resultados revelaram que as pinturas vermelhas foram basicamente preparadas com materiais ricos em hematita ($\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$); as pinturas amarelas continham goethita (αFeOOH); as pinturas pretas eram essencialmente compostas por carbono, presumivelmente de carvão vegetal (exceto a amostra PCI-03, que continha carbono juntamente com hematita), e a pintura cinza foi preparada com uma mistura de carbono e minerais aluminossilicatos. (CAVALCANTE, 2012).

Especificamente em relação ao município piauiense de Domingos Mourão, Cavalcante (2011) foi o primeiro a pesquisar o sítio arqueológico Letreiro da Pedra Riscada, inicialmente centrando-se no levantamento dos registros rupestres e dos problemas de conservação. Posteriormente, dois Planos de Trabalho de Iniciação Científica foram propostos, visando prosseguir com a investigação do sítio: um deles focou na investigação dos filmes pictóricos por espectroscopia Raman (CAVALCANTE; LIMA, 2012) e o outro abordou a avaliação dos problemas de conservação *via* medidas termo-higrométricas (CAVALCANTE; SILVA, 2013).

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Amostras

As amostras investigadas neste trabalho, contendo finíssimos filmes de tintas de pinturas rupestres do sítio arqueológico Letreiro da Pedra Riscada, foram coletadas em 2011 (CAVALCANTE; LIMA, 2012).

Os procedimentos de coleta foram conduzidos com objetivos específicos, de modo a obter amostras representativas e respeitar, tanto quanto possível, a integridade dos vestígios arqueológicos (ALVES et al., 2011; CAVALCANTE, 2012). As amostras coletadas (Tabela 1) foram nomeadas seguindo os seguintes critérios: as letras iniciais do nome do sítio arqueológico (LPR), o ano da coleta (2011), e o número sequencial de amostragem.

Neste trabalho, essas amostras foram submetidas a exames físicos sob estereomicroscópio e analisadas por fluorescência de raios X, para a determinação de sua composição química elementar, e por espectroscopia Mössbauer, para investigação das espécies ferruginosas constituintes.

Exames físicos sob estereomicroscópio

As amostras foram examinadas em um estereomicroscópio óptico Zeiss Stemi 2000-C, com capacidade de ampliação de detalhes em até 50 vezes. A descrição detalhada dos filmes pictóricos aplicados sobre o substrato arenítico, a partir de um aumento fixo de 50x, foi realizada atentando para diversos aspectos, como (i) a morfologia das superfícies dos pequenos fragmentos de rocha, (ii) a coloração dos filmes pictóricos, (iii) a distribuição da camada de tinta sobre o substrato e (iv) a ocorrência ou não de eflorescências salinas e/ou de depósitos orgânicos sobrepondo os filmes pictóricos. Imagens digitais das amostras examinadas foram obtidas usando um celular Xiaomi, modelo m1803e6h.

Código da amostra	Descrição sumária de campo	Código Munsell
LPR.2011.01	Amarela	10YR 7/6
LPR.2011.02	Vermelho-médio	2.5YR 5/8
LPR.2011.03	Vermelho-escura	2.5YR 3/6
LPR.2011.04	Vermelho-clara	2.5YR 5/8
LPR.2011.05	Vermelho-médio	10R 3/6
LPR.2011.06	Vermelha	10R 4/8
LPR.2011.07	Amarela	2.5Y 6/8
LPR.2011.09	Eflorescência salina esbranquiçada	
LPR.2011.10	Eflorescência salina esbranquiçada	

Tabela 1. Amostras coletadas no sítio arqueológico Letreiro da Pedra Riscada e breve descrição das cores em campo e códigos Munsell correspondentes, segundo Lima (2013).

Fluorescência de raios X (FRX)

A fluorescência de raios X é uma técnica analítica muito útil para a determinação de composição química elementar dos mais variados tipos de materiais, com a vantagem de ser não destrutiva e de permitir a análise simultânea e multielementar em uma única e relativamente rápida sondagem da amostra (VIEIRA *et al.*, 2007; CAVALCANTE, 2010 *apud* CAVALCANTE; GOLÇALVES; FABRIS, 2013).

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

Duas amostras de eflorescências salinas que agredem as pinturas rupestres também tiveram a composição química elementar determinada por fluorescência de raios X.

Espectroscopia Mössbauer do ^{57}Fe em geometria de retroespalhamento de raios γ .

Esta técnica espectroscópica nuclear baseia-se fundamentalmente no efeito Mössbauer, isto é, na emissão seguida por absorção ressonante de radiação gama, sem perda de energia por recuo do sistema nuclear emissor-absorvedor (WAGNER;

KYEK, 2004). Especificamente quando se usa o ^{57}Fe como núcleo-sonda nas medidas experimentais, a espectroscopia Mössbauer possibilita a especiação química elementar do ferro (Fe^{3+} , Fe^{2+} , Fe^0), a identificação de suas fases minerais (hematita, goethita, ilmenita, etc.), além da identificação de espécies com caráter magnético (magnetita, maghemita, etc.) (DUTTINE et al., 2007; CAVALCANTE, 2010 *apud* CAVALCANTE; GOLÇALVES; FABRIS, 2013).

Neste trabalho, as espécies ferruginosas das amostras contendo finíssimos filmes de tintas de pinturas rupestres do sítio arqueológico Letreiro da Pedra Riscada foram investigadas usando um espectrômetro Mössbauer em geometria de retroespalhamento de raios gama do ^{57}Fe (KLINGELHÖFER et al., 2002a, 2002b; LAGE et al., 2016) e as amostras em temperatura ambiente, ~298 K. As medidas experimentais foram realizadas em um espectrômetro miniaturizado MIMOS II com aceleração constante de uma fonte de ^{57}Co em matriz de Rh e ~0,8 mCi de atividade. Os deslocamentos isoméricos foram corrigidos em relação a uma folha de αFe em temperatura ambiente, padrão também usado para a calibração da escala de velocidade Doppler. Os dados coletados foram ajustados numericamente por um algoritmo pelo método dos mínimos quadrados, usando o programa de computador WinNormos™ for Igor™ versão 6.1.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os exames físicos das amostras realizados sob estereomicroscópio mostraram que a superfície do arenito sobre a qual as pinturas rupestres foram realizadas exibe um

relevo frequentemente acidentado, com nódulos de quartzo consolidados, entre os quais ocorrem cavidades mais ou menos profundas (Figura 3). Os filmes pictóricos vermelhos ou amarelos aparecem dispersos sobre essa superfície irregular, em geral com a tinta acumulada nas cavidades mencionadas, pontos em que a coloração correspondente se intensifica. Sobre as camadas de tinta frequentemente foram observadas eflorescências salinas esbranquiçadas, mostrando-se mais ou menos espessas ao longo da superfície do arenito.

Figura 3. Imagens das amostras sob estereomicroscópio (aumento de 50x).

As amostras LPR.2011.02, LPR.2011.03, LPR.2011.04, LPR.2011.05 e LPR.2011.06 apresentam filmes pictóricos vermelhos. As amostras LPR.2011.02, LPR.2011.03 e LPR.2011.05 mostram similaridade em relação à distribuição uniforme dos filmes pictóricos, embora o relevo da LPR.2011.05 seja nitidamente menos acidentado. A LPR.2011.04 apresenta o mesmo padrão das amostras anteriores, quanto à dispersão da tinta sobre o substrato, entretanto o filme pictórico vermelho é muito mais delgado. A LPR.2011.06 apresenta o filme pictórico mais severamente danificado por uma eflorescência salina esbranquiçada, exibindo uma crosta muito espessa sobre a camada de tinta vermelha, a qual se encontra alojada nas pequenas cavidades do arenito.

89

As amostras LPR.2011.01 e LPR.2011.07 apresentam filmes pictóricos amarelos: a LPR.2011.01 exhibe grandes nódulos de quartzo com a tinta majoritariamente depositada nas pequenas cavidades existentes no substrato rochoso; já na LPR.2011.07 o filme pictórico encontra-se mais bem distribuído ao longo de toda a extensão da amostra, concentrando-se nas cavidades superficiais do arenito.

A composição química dessas amostras (Tabelas 2 e 3), determinada por fluorescência de raios X, expressa em proporção em massa, na forma do óxido mais comum do elemento correspondente, é majoritariamente silício e alumínio, indicando a ocorrência de minerais silicatados, tipicamente esperados para um substrato arenítico. O teor de ferro, expresso como Fe_2O_3 , varia de 7,0(6) a 28,7(9) massa% nos filmes pictóricos das pinturas rupestres amarelas e de 1,5(1) a 11,4(9)

massa% nas vermelhas, devendo-se ainda considerar a diluição nos componentes do substrato rochoso.

	Teor de óxidos/massa%			
	LPR.2011.01	LPR.2011.02	LPR.2011.03	LPR.2011.04
Fe ₂ O ₃	7,0(6)	11,4(9)	9,2(9)	1,5(1)
SiO ₂	36,7(9)	59,8(6)	61,4(9)	62,8(9)
Al ₂ O ₃	5,9(4)	11,6(2)	10,6(5)	11,9(5)
TiO ₂	1,7(3)	0,8(3)	1,2(3)	0,59(9)
SO ₃	21,9(9)	1,7(3)	4,11(9)	1,7(1)
P ₂ O ₅	1,2(6)	9,92(9)	10,0(9)	17,3(5)
MgO	10,75(9)	1,8(3)	0,4(5)	
K ₂ O	3,2(1)	2,3(1)	2,35(9)	3,7(1)
CaO	10,5(7)	0,27(2)	0,34(6)	0,40(8)
ZrO ₂	0,12(3)	0,18(2)	0,19(7)	0,034(9)
Cr ₂ O ₃	0,07(1)	0,04(1)	0,044(3)	0,027(5)
Cl	0,266(7)	0,09(2)	0,047(6)	0,01(9)
NbO	0,005(1)	0,002(3)	0,001(1)	
BaO	0,20(3)	0,05(1)	0,078(8)	0,017(7)
SrO	0,054(4)	0,014(1)	0,019(1)	0,017(1)
Rb ₂ O	0,015(2)	0,005(1)	0,006(1)	0,005(1)
ZnO	0,42(3)	0,02(2)	0,013(5)	0,006(2)

Tabela 2. Composição química elementar, determinada por FRX, expressa em proporção em massa, na forma do óxido mais comum do elemento correspondente.

Amostras de filmes pictóricos de pinturas rupestres. Os números entre parênteses são incertezas sobre o último dígito significativo, como obtidos a partir dos teores médios calculados a partir de no mínimo três replicatas.

	Teor de óxidos/massa%			
	LPR.2011.05	LPR.2011.06	LPR.2011.07	Substrato rochoso
Fe ₂ O ₃	3,9(4)	3,8(2)	28,7(9)	0,345(7)
SiO ₂	68,8(9)	58,7(9)	18,7(9)	88,7(9)
Al ₂ O ₃	10,6(9)	14,3(9)	4,9(9)	5,2(3)
TiO ₂	0,42(7)	1,13(9)	1,2(1)	0,349(4)
SO ₃	3,1(6)	4,62(9)	20,6(9)	1,4(9)
P ₂ O ₅	8,8(9)	10,6(3)		1,0(6)
MgO	0,63(6)	1,2(3)	16,3(9)	0,65(1)
K ₂ O	2,8(2)	4,25(9)	2,2(4)	2,12(4)
CaO	0,73(9)	1,0(2)	5,5(6)	0,140(3)
ZrO ₂	0,03(1)	0,153(7)	0,10(1)	0,021(3)
Cr ₂ O ₃	0,021(3)	0,040(6)	0,09(2)	0,014(2)
Cl	0,09(2)		0,22(5)	0,035(9)
NbO		0,005(1)	0,006(1)	
BaO	0,033(4)	0,112(5)	0,7(2)	0,012(9)
SrO	0,018(1)	0,035(4)	0,10(2)	0,013(1)
Rb ₂ O	0,004(1)	0,011(1)	0,015(2)	0,004(1)
ZnO		0,018(2)	0,049(5)	0,001(1)
V ₂ O ₅	0,024(3)	0,023(9)	0,12(2)	
PbO		0,002(1)	0,007(3)	
SnO				0,002(1)
MnO			0,06(2)	

Tabela 3: Composição química elementar, determinada por FRX, expressa em proporção em massa, na forma do óxido mais comum do elemento correspondente.

Amostras de filmes pictóricos de pinturas rupestres e do substrato rochoso. Os números entre parênteses são incertezas sobre o último dígito significativo, como obtidos a partir dos teores médios calculados a partir de no mínimo três replicatas.

Conforme apontado pelo exame físico das amostras sob estereomicroscópio, os filmes pictóricos das pinturas rupestres estão sobrepostos por uma camada de eflorescência salina esbranquiçada. A análise química elementar de duas amostras desse material (Tabela 4) mostra uma composição dominada por cálcio, magnésio, fósforo, enxofre, potássio, silício e alumínio. A relação entre as proporções desses elementos aponta claramente a ocorrência de uma mistura de sais, provavelmente

sulfatos e silicatos, majoritariamente de magnésio e/ou de alumínio, na amostra LPR.2011.09, e presumidamente de fosfatos e sulfatos, majoritariamente de cálcio e/ou de magnésio, na LPR.2011.10.

A composição química do substrato rochoso (Tabela 3) é dominada por silício e alumínio, indicando a ocorrência de minerais silicatados, como esperado para um suporte arenítico, conforme já mencionado. No entanto, teores razoáveis de potássio, enxofre e fósforo, sugerem a ocorrência de sulfatos e fosfatos, corroborando o exame realizado por estereomicroscópio, no qual foram observados veios de sais entre os grãos de quartzo do substrato arenítico, indicando que as eflorescências salinas são oriundas do interior da matriz rochosa, por difusão entre os constituintes da rocha.

A proporção de ferro nas eflorescências salinas, expressa como Fe_2O_3 , varia de 1,95(8) a 6,8(1) massa% (Tabela 4), contra 0,345(7) massa% no substrato rochoso (Tabela 3), indicando inequivocamente que os compostos salinos estão atacando os filmes pictóricos das pinturas rupestres e alterando definitivamente a sua composição, ao extrair o ferro das camadas de tinta.

	Teor de óxidos/massa%	
	LPR.2011.09	LPR.2011.10
Fe ₂ O ₃	6,8(1)	1,95(8)
SiO ₂	41,9(9)	7,04(9)
Al ₂ O ₃	11,8(5)	6,0(4)
TiO ₂	1,9(2)	0,70(2)
SO ₃	2,50(6)	6,6(4)
P ₂ O ₅		20,8(2)
MgO	25,6(9)	15,4(9)
K ₂ O	3,4(2)	5,95(7)
CaO	1,06(4)	33,7(5)
ZrO ₂	0,61(7)	
Cr ₂ O ₃	0,13(1)	0,044(8)
Cl	0,252(4)	1,4(1)
NbO	0,013(1)	0,001(1)
BaO	1,7(2)	0,063(1)
SrO	0,163(2)	0,11(1)
Rb ₂ O	0,034(1)	0,002(1)
ZnO	0,70(1)	0,031(6)
V ₂ O ₅	0,27(1)	
PbO	0,023(1)	0,054(1)
MnO	0,8(1)	0,11(5)
Bi ₂ O ₃	0,021(1)	
Co ₂ O ₃	0,32(1)	
As ₂ O ₃		0,043(1)

Tabela 4: Composição química elementar, determinada por FRX, expressa em proporção em massa, na forma do óxido mais comum do elemento correspondente. Amostras de eflorescências salinas. Os números entre parênteses são incertezas sobre o último dígito significativo, como obtidos a partir dos teores médios calculados a partir de no mínimo três replicatas.

Ainda sobre os dados de composição química elementar dos filmes pictóricos das pinturas rupestres (Tabelas 2 e 3), considerando a ocorrência de fósforo, enxofre, magnésio, cálcio e potássio nesses materiais, além da relação entre as proporções desses elementos químicos, pode-se sugerir a ocorrência, com elevada probabilidade, dos seguintes compostos salinos sobre as camadas de tintas das

pinturas: sulfato de cálcio (nas amostras LPR.2011.01 e LPR.2011.07), sulfato de magnésio (na LPR.2011.01, LPR.2011.02 e LPR.2011.07) e fosfato de potássio (na LPR.2011.02, LPR.2011.03, LPR.2011.04, LPR.2011.05 e LPR.2011.06).

Espectros Mössbauer do ^{57}Fe obtidos para as amostras de filmes pictóricos das pinturas rupestres em temperatura ambiente, $\sim 298\text{ K}$ (Figuras 4 e 5; parâmetros hiperfinos correspondentes na Tabela 5), mostraram elevada dispersão dos pontos experimentais, dificultando o ajuste numérico dos dados. A dificuldade de coleta de espectros com melhor resolução das linhas de ressonância ocorreu em decorrência do baixo teor de ferro nas amostras e da baixa atividade da fonte de ^{57}Co usada nas medidas realizadas. Embora a determinação de composição química tenha revelado teores razoavelmente elevados desse elemento químico em algumas amostras, como a LPR.2011.07, LPR.2011.02, LPR.2011.03 e LPR.2011.01, o tamanho diminuto dos fragmentos coletados comprometeu realisticamente a investigação das espécies ferruginosas nesses materiais pictóricos.

Dos espectros Mössbauer coletados, somente as amostras LPR.2011.02, LPR.2011.03 e LPR.2011.05 mostraram ordenamento magnético em temperatura ambiente, exibindo sextetos com campos magnéticos hiperfinos, B_{hf} , atribuíveis à hematita ($\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$), além de dupletos centrais característicos de Fe^{3+} , atribuíveis a espécies superparamagnéticas, provavelmente incluindo hematita ou goethita (αFeOOH) com tamanho muito pequeno de partículas, eventualmente por

substituição isomórfica do ferro, por outros cátions, nas estruturas cristalinas, ou a ferro paramagnético na estrutura cristalina de aluminossilicatos.

Figura 4. Espectros Mössbauer do ⁵⁷Fe para quatro amostras de filmes pictóricos de pinturas rupestres do sítio Letreiro da Pedra Riscada, obtidos em temperatura ambiente, ~298 K.

O espectro Mössbauer obtido para a amostra LPR.2011.04 mostrou dois dupletos centrais típicos de Fe³⁺ e Fe^{2.5+}, atribuíveis a espécies superparamagnéticas, provavelmente incluindo hematita ou goethita com tamanho muito pequeno de partículas, eventualmente por substituição isomórfica do ferro, por outros cátions, nas estruturas cristalinas, ou a ferro paramagnético na estrutura cristalina de aluminossilicatos. O espectro da amostra LPR.2011.04 mostrou dois dupletos

centrais típicos de Fe^{3+} e $\text{Fe}^{2,5+}$, atribuíveis a espécies superparamagnéticas ou paramagnéticas, como argumentado para as amostras anteriores.

Amostra	Sítio do Fe	$\delta/\text{mm s}^{-1}$	$2\varepsilon, \Delta/\text{mm s}^{-1}$	$\Gamma/\text{mm s}^{-1}$	B_{hf}/T	AR/%
LPR.2011.02	$\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$	0,33(8)	-0,14(9)	0,49(8)*	51,5(6)	37,7(5)
	Fe^{3+}	0,39(3)	0,70(6)	0,49(8)*		62,3(3)
LPR.2011.03	$\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$	0,31(3)	-0,25(6)	0,23(8)	51,3(2)	31,6(4)
	Fe^{3+}	0,38(3)	0,61(5)	0,56(9)		68,4(3)
LPR.2011.04	Fe^{3+}	0,38(1)	0,58(3)	0,22(4)		66,8(1)
	$\text{Fe}^{2,5+}$	0,8(2)	1,0(4)	0,55(9)		33,2(2)
LPR.2011.05	$\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$	0,36(2)	-0,18(4)	0,29(6)	51,4(1)	61,7(3)
	Fe^{3+}	0,29(3)	0,63(6)	0,41(9)		38,3(2)

Tabela 5. Parâmetros hiperfinos do ajuste numérico dos espectros Mössbauer do ^{57}Fe para as amostras em temperatura ambiente, ~ 298 K. Amostras contendo filmes de tintas de pinturas rupestres do sítio arqueológico Letreiro da Pedra Riscada. δ = deslocamento isomérico relativo ao αFe ; 2ε = deslocamento quadrupolar; Δ = desdobramento quadrupolar; Γ = largura de linha à meia altura; B_{hf} = campo magnético hiperfino; AR = área subespectral relativa. * parâmetro restringido durante o ajuste não-linear pelo método dos mínimos quadrados. Os números entre parênteses são incertezas representadas sobre o último algarismo significativo do valor correspondente, estimadas para cada parâmetro, como resultado do ajuste de funções lorentzianas aos dados das linhas de ressonância, por algoritmo não-linear de minimização da soma dos quadrados dos desvios experimentais.

Figura 5. Espectros Mössbauer do ⁵⁷Fe para três amostras de filmes pictóricos de pinturas rupestres do sítio Letreiro da Pedra Riscada, obtidos em temperatura ambiente, ~298 K.

Para as demais amostras, apenas a LPR.2011.06 mostrou um duplete central com parâmetros hiperfinos atribuíveis a Fe³⁺, contudo, em decorrência da dispersão dos dados experimentais, conforme mencionado, considerou-se que um ajuste numérico não forneceria resultados plenamente confiáveis.

Os dados Mössbauer mostram inequivocamente que a hematita é a espécie ferruginosa responsável pela cor vermelha dos filmes pictóricos das pinturas rupestres do sítio arqueológico Letreiro da Pedra Riscada e os perfis espectrais obtidos não deixam nenhuma dúvida de que cada tonalidade de vermelho tem uma assinatura correspondente.

Os valores de campo magnético hiperfino obtidos para as hematitas dessas amostras em temperatura ambiente são plenamente compatíveis com valores correspondentes mencionados na literatura, inclusive para materiais similares de sítios arqueológicos, como Pedra do Cantagalo I (município de Piripiri, Piauí; CAVALCANTE et al., 2014; SILVA; CAVALCANTE, 2017), Toca do Boqueirão do Sítio da Pedra Furada (Parque Nacional Serra da Capivara, Piauí; LAGE et al., 2016), Toca do Enoque (Parque Nacional Serra das Confusões, Piauí; CAVALCANTE et al., 2011), Salão dos Índios (Castelo do Piauí, Piauí; SANTOS et al., 2018) e Manantial Solís (Patagônia, Argentina; CAVALCANTE et al., 2017).

Os espectros Mössbauer obtidos para as amostras de pinturas rupestres de cor amarela, como a LPR.2011.07, mostraram mais baixa resolução das linhas de ressonância, como observado para esta amostra, para a qual, além do problema de dispersão dos dados experimentais, o espectro exibe intensa relaxação superparamagnética e linha de base com abaulamento persistente. Várias podem ser as causas desse comportamento, contudo o mais provável é que tenha origem no baixo teor de ferro nos filmes pictóricos, no tamanho muito diminuto das partículas

das espécies ferruginosas, eventualmente por substituição isomórfica do ferro, por outros cátions, nas estruturas cristalinas e baixa cristalinidade.

Uma estratégia para resolver o problema seria obter espectros Mössbauer com essas amostras em baixas temperaturas, visando bloquear o efeito térmico e promover o ordenamento magnético das espécies ferruginosas constituintes.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os exames físicos e as análises químico-mineralógicas dos filmes pictóricos das pinturas rupestres do sítio arqueológico Letreiro da Pedra Riscada permitiram conhecer características morfológicas, acessar a natureza química e as espécies ferruginosas desses materiais do patrimônio cultural brasileiro.

Os perfis espectrais Mössbauer revelaram que a hematita é a espécie ferruginosa responsável pela cor vermelha dos filmes pictóricos e evidenciaram ainda que cada tonalidade de vermelho tem uma assinatura espectral correspondente, uma impressão digital.

Os dados de composição química indicam que as eflorescências salinas que sobrepõem as pinturas rupestres estão danificando as camadas de tintas e extraindo ferro dos filmes pictóricos.

As dificuldades de se trabalhar com esse tipo de material são imensas, especialmente pela (i) quantidade diminuta das amostras coletadas, pois os sítios arqueológicos são continuamente submetidos a uma fiscalização rigorosa e alíquotas não podem ser coletadas indiscriminadamente, (ii) alta complexidade e heterogeneidade na composição químico-mineralógica, (iii) baixo teor de ferro, e (iv) sobreposição dos filmes pictóricos por eflorescências salinas ou outros tipos de depósitos orgânicos ou inorgânicos.

A confluência pelo uso do maior número possível de técnicas analíticas na investigação desses materiais e a busca por parcerias com pesquisadores de outras instituições de pesquisa no Brasil e no exterior parecem ser estratégias consistentes para enfrentar tais dificuldades.

100

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALVES, T. L.; BRITO, M. A. M. L.; CAVALCANTE, L. C. D.; FABRES, J. D.; LAGE, M. C. S. M. Pigmentos de pinturas rupestres pré-históricas do sítio Letreiro do Quinto, Pedro II, Piauí, Brasil. *Química Nova*, v. 34, n. 2, p. 181-185, 2011.

CAVALCANTE, L. C. D. Arqueometria em sítios de arte rupestre da região arqueológica de Piripiri, Piauí, Brasil. *Cadernos do CEOM*, v. 28, n. 43, p. 7-19, 2015a.

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

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

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

CAVALCANTE, L. C. D.; FERRARO, L.; HUGON, P.; LAGE, M. C. S. M.; FABRIS, J. D. Iron-bearing minerals of a rupestrian painting from the Manantial Solís site, Cardiel Lake, Patagonia, Argentina. *Hyperfine Interactions*, v. 238, n. 1, p. 1-6, 2017.

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 – Mação: FUNDAC – CEIPHAR / ITM, 2013. p. 34-52.

CAVALCANTE, L. C. D.; LIMA, O. G. Letreiro da Pedra Riscada, Domingos Mourão, Piauí: uma abordagem arqueométrica. *Relatório Final de Iniciação Científica, Universidade Federal do Piauí, Teresina*, 2012.

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.; 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. Arqueometria e conservação do sítio Letreiro da Pedra Riscada: temperatura, umidade e velocidade dos ventos. *Relatório Final de Iniciação Científica, Universidade Federal do Piauí, Teresina*, 2013.

CHALMIN, E.; MENU, M.; VIGNAUD, C. Analysis of rock art painting and technology of Palaeolithic painters. *Measurement Science and Technology*, v. 14, n. 9, p. 1590-1597, 2003.

DUTTINE, M.; SCORZELLI, R. B.; POUPEAU, G.; CERNICCHIARO, G.; BUSTAMENTE, A.; DORIGUEL, O.; BELLIDO, A. V.; LATTINI, R. M. Técnicas alternativas para estudos de proveniência de obsidianas arqueológicas equatorianas. *Revista Brasileira de Arqueometria, Restauração e Conservação*, v. 1, n. 5, p. 271-274, 2007.

FELICÍSSIMO, M. P.; PEIXOTO, J. L.; PIREAUX, J.-J.; DEMORTIER, G.; RODRIGUESFILHO, U. P. Estudos arqueométricos de cerâmicas indígenas pré-coloniais das lagoas do Castelo e Vermelha, localizadas no Pantanal Sul-Mato-Grossense. *Canindé*, n. 4, p. 325-368, 2004.

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.

GUIDON, N. Nota sobre dois sítios da área arqueológica de São Raimundo Nonato – Piauí. *Clio – Revista do Curso de Mestrado em História da Universidade Federal de Pernambuco*, v. 4, p. 19-20, 1987.

GUIDON, N. Tradições rupestres da Área Arqueológica de São Raimundo Nonato, Piauí, Brasil. *Clio – Revista do Curso de Mestrado em História da Universidade Federal de Pernambuco*, n. 5, p. 5-10, 1989.

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.

KLINGELHÖFER, G.; BERNHARDT, B.; FOH, J.; BONNES, U.; RODIONOV, D.; DE SOUZA, P. A.; SCHRÖDER, CH.; GELLERT, R.; KANE, S.; GÜTLICH, P.; KANKELEIT, E.. The miniaturized Mössbauer spectrometer MIMOS II for extraterrestrial and outdoor terrestrial applications: a status report. *Hyperfine Interactions*, v. 144/145, p. 371-379, 2002a.

KLINGELHÖFER, G.; COSTA, G. M.; PROUS, A.; BERNHARDT, B. Rock paintings from Minas Gerais, Brasil, investigated by in-situ Mössbauer spectroscopy. *Hyperfine Interactions C*, v. 5, p. 423-426, 2002b.

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. Etude archéométrique de l'art rupestre du sud-est du Piauí – Brésil. Tese (Doctorat en Anthropologie – Ethnologie - Préhistoire) – Université de Paris I, Paris, 1990.

LAGE, M. C. S. M.; CAVALCANTE, L. C. D.; KLINGELHÖFER, G.; FABRIS, J. D. In-situ ⁵⁷Fe Mössbauer characterization of iron oxides in pigments of a rupestrian painting from the Serra da Capivara National Park, in Brazil, with the backscattering Mössbauer spectrometer MIMOS II. *Hyperfine Interactions*, v. 237, n. 1, p. 1-7, 2016.

LAROCHE, A. F. G.; LAROCHE, A. S. S. Considerações sobre a pré-história do Nordeste Brasileiro nos tempos finais do Pleistoceno e início do Holoceno. *Clio – Revista do Curso de Mestrado em História da Universidade Federal de Pernambuco*, n. 4, p. 31-33, 1987.

LIMA, O. G. Análise de pinturas rupestres do Letreiro da Pedra Riscada por espectroscopia Raman. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Arqueologia e Conservação de Arte Rupestre) – Universidade Federal do Piauí, Teresina, 2013.

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.

MARTÍN, G. Pré-História do Nordeste do Brasil. 4. ed. Recife: Ed. Universitária da UFPE, 2005.

MARTÍN, G.; GUIDON, N. A onça e as orantes: uma revisão das classificações tradicionais dos registros rupestres do nordeste do Brasil. *Clio Arqueológica*, v. 25, n. 1, p. 11-30, 2010.

MITHEN, S. A pré-história da mente: uma busca das origens da arte, da religião e da ciência. São Paulo: Unesp, 2002. Capítulo 9: O big bang da cultura humana: as origens da arte e da religião. p. 247-303.

NAP-UFPI/IPHAN. Levantamento e cadastramento de sítios arqueológicos do Estado do Piauí – 1ª a 10ª etapas. Teresina: NAP-UFPI, 1986-2006.

PARENTI, F. Problemática da Pré-história do Pleistoceno Superior no Nordeste do Brasil: o abrigo da Pedra Furada em seu contexto regional. *Fundamentos*, v. 1, n. 1, p. 15-53, 1993.

POLLARD, A. M.; BATT, C. M.; STERN B.; YOUNG S. M. M. (Ed.). *Analytical chemistry in archaeology*. Cambridge: Cambridge University Press, 2007.

SANTOS, L. M.; OLIVEIRA, F. M.; FARIAS FILHO, B. B. F.; FONTES, L. M.; LAGE, M. C. S. M.; SILVA, H. K. S. B.; CAVALCANTE, L. C. D.; FABRIS, J. D. Chemical and mineralogical characteristics of the 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.

SCHIFFER, M. B. Archaeological Context and Systemic Context. *American Antiquity*, v. 37, n. 2, p. 156-165, 1972.

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. *Arqueologia Iberoamericana*, v. 33, p. 35-41, 2017.

TRIGGER, B. G. *História do Pensamento Arqueológico*. 2. ed. São Paulo: Odysseus, 2004.
VIEIRA, R. M. L.; GUERRA, M. F.; SCORZELLI, R. B.; AZEVEDO, I. S.; DUTTINE, M.; PEREIRA, C. E. B. Estudos preliminares de algumas moedas holandesas da coleção do Museu Histórico Nacional do Rio de Janeiro. *Revista Brasileira de Arqueometria, Restauração e Conservação*, v. 1, n. 6, p. 296-300, 2007.

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