

A QUÍMICA ANALÍTICA APLICADA AOS ESTUDOS DE PIGMENTOS RUPESTRES: UMA REVISÃO

Benedito B. Farias Filho^{a,*}, Maria Conceição S. M. Lage^b, Ana Luisa M. L. do Nascimento^b, Iasmin Maria R. de S. Vieira^b, Danyel Douglas M. de Almeida^b e Wilkins O. de Barros^a

^aDepartamento de Química, Universidade Federal do Piauí, 64049-550 Teresina – PI, Brasil

^bDepartamento de Arqueologia, Universidade Federal do Piauí, 64049-550 Teresina – PI, Brasil

Recebido em 23/02/2022; aceito em 28/06/2022; publicado na web em 26/07/2022

ANALYTICAL CHEMISTRY APPLIED TO STUDIES OF RUPESTRES PIGMENTS: A REVIEW. Instrumental advances have been employed in the study of archeological remains such as prehistoric rupestrian paintings with the objective of chemically characterizing them in order to reconstruct the cultural technologies of a prehistoric human group and/or to support conservation science studies. The analytical techniques most commonly used in archaeometric research are non-destructive or semi-destructive and preferably portable to preserve the integrity of the rupestrian paintings. They include X-ray Fluorescence Spectrometry (XRF), Scanning Electron Microscopy coupled with Energy Dispersive Spectroscopy (SEM/EDS), Raman spectroscopy, X-ray Diffraction (XRD), Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), Laser-induced Breakdown Spectroscopy (LIBS), and the many techniques with emerging applications such as Mössbauer Spectroscopy, X-ray Absorption Near Edge Structures (XANES), Particle Induced X-ray Emission Spectrometry (PIXE) and Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (LA ICP-MS). Therefore, this paper presents a review of the literature on the development of chemical strategies employed in the study of rock art, focusing mainly on the critical evaluation of analytical techniques used, limitations, challenges and the perspectives within this area of study.

Keywords: archaeometry; rock art; natural pigments; analytical techniques.

INTRODUÇÃO

Nos últimos anos a troca de conhecimento entre distintas áreas tem proporcionado o desenvolvimento de novos métodos e técnicas que colaboram na resolução ou surgimento de hipóteses sobre uma dada problemática. Como exemplo, pode-se citar o estreitamento entre as ciências humanas, representada aqui pela Arqueologia, e as diferentes áreas das ciências da natureza e exatas que dão origem a uma linha de pesquisa denominada Arqueometria. Trata-se de uma área inter/multidisciplinar que envolve o desenvolvimento e aplicação de métodos científicos físico-químicos, matemáticos, informáticos e biológicos para o conhecimento de objetos que tenham sido produzidos, transformados e utilizados por grupos humanos de diferentes épocas e lugares.¹ Os dados arqueométricos permitem analisar os vestígios e, assim, revelar e identificar tecnologias utilizadas no passado para um melhor entender dos aspectos culturais no presente, além dos fatores degradativos para preservação e conservação do patrimônio cultural. As aplicações da arqueometria incluem uma ampla variedade de tópicos, como datação por radiocarbono,²⁻⁵ cadeia operatória de estruturas metálicas,⁶ avaliação de proveniência de materiais,⁷⁻⁹ análise de resíduos alimentares,¹⁰ estudo de remanescentes humanos e animais,¹¹⁻¹⁴ composição de vidro,¹⁵⁻¹⁷ restauro de obras de arte,¹⁸⁻²⁰ a composição química-mineralógica de pigmentos rupestres,²¹⁻²³ análise de paleossedimentos^{24,25} entre outros.

O apogeu da Arqueometria ocorreu na década de 50,²⁶ com as primeiras manifestações científicas acontecidas na Europa no século XVIII e o trabalho de Klapproth em seu interesse por moedas antigas.²⁷ Foi somente no ano de 1955 no Research Laboratory of Archaeology and the History of Art na Universidade de Oxford que o físico Lord Cherwell e o arqueólogo Christopher Hawkes fizeram uso do termo arqueometria.²⁸ Desde então, os trabalhos científicos envolvendo a abordagem arqueométrica se expandiu bastante em razão do avanço instrumental, que permitiu realizar análises de

diferentes tipos de materiais arqueológicos, muitas vezes *in situ* e em tempo real.

O campo de pesquisa arqueométrica possui diferentes vieses e contempla, dentre outros, a traceologia (estudo das técnicas de fabrico, função e modo de funcionamento dos artefatos de pedra por meio de marcas microscópicas);²⁹ antracologia (estudo e interpretação dos restos de madeira carbonizados provenientes de solos arqueológicos);³⁰ arqueometalurgia (estudo de peças arqueológicas metálicas);³¹ arqueofísica (aplicação de técnicas físicas para estudo sobre datação e prospecção)³² e a arqueoquímica (aplicação de técnicas e métodos da química analítica para conhecimento sobre a composição química mineralógica de vestígios arqueológicos).³³

A aplicação da Química Analítica no campo da arqueologia é importante para a identificação dos componentes químicos, minoritários e majoritários, presentes nos vestígios arqueológicos cujos resultados informam sobre as fontes de matéria-prima para estudos de proveniência e/ou proposta de rotas de comércio; os processos e técnicas artísticas ou de fabricação dos objetos; as vias químicas de alteração/decomposição para auxiliar na conservação; a ocupação humana em uma determinada área por meio da prospecção geoquímica; a reconstituição da paleodieta e do paleoclima por meio de estudos sobre ossadas humanas; além do desenvolvimento de novos métodos para análise de uma determinada amostra.³⁴ Para esses estudos são empregados os mais diferentes instrumentos analíticos que dependem das amostras e dos objetivos que se pretendem alcançar.³⁵ Sobre essa abordagem, a seleção da técnica analítica adequada definirá sobre a destruição ou conservação da amostra, informações importantes, pois se trata de manter ou não a integridade do patrimônio cultural. Além disso, conhecer os fundamentos teóricos básicos sobre vantagens e limitações da técnica analítica a ser empregada no estudo arqueológico garantirá que o método seja bem executado e as informações coletadas sejam aproveitadas pelos Arqueólogos. Por fim, sobre essas observações, De Castro e Jurado-Lopez³⁶ afirmam que o químico analítico desempenha importante papel na pesquisa da cultura material por ser o responsável pela alta

*e-mail: beneditofarias@ufpi.edu.br

qualidade da escolha do método e pela confiabilidade dos resultados alcançados.

Dentre os diferentes vestígios arqueológicos estudados pela arqueoquímica, há um grande interesse, sobretudo pela arte rupestre, por ser facilmente encontrada em diversas partes do mundo. Os estudos analíticos de pigmentos rupestres ocorreram de forma pioneira na década de 50, logo após a descoberta da maior coleção artística pré-histórica na Gruta de Lascaux.³⁷ Essa pesquisa multidisciplinar objetivou obter um diagnóstico técnico-científico sobre a deterioração da arte rupestre, que naquele momento passava por sérios problemas de conservação devido ao aumento no número de visitantes por dia, os quais pela respiração liberavam gás carbônico dentro da caverna, que provocaram um aumento na temperatura ambiente favorecendo a proliferação de microrganismos que acabaram por agredir diretamente os paredões artísticos.^{37,38} Desde então, as pesquisas utilizando esta abordagem tem sido aplicada por diferentes grupos de pesquisa no mundo, permitindo reunir e agrupar dados sobre a composição química dos pigmentos rupestres e avançar sobre o conhecimento dos minerais utilizados pelos grupos humanos pré-históricos.

Com o avanço promissor da arqueoquímica, este artigo apresenta uma revisão da aplicação da Química Analítica no estudo de pigmentos rupestres ocorridos nos últimos anos. Apresentaremos alguns estudos de caso focando principalmente nos avanços instrumentais analíticos (vantagens, limitações e perspectivas) e suas aplicações para caracterizar as tintas pré-históricas, quanto aos seus constituintes químicos. Os artigos de revisão disponíveis na literatura sobre esta temática são focados apenas em uma discussão sobre portabilidade instrumental³⁹ e composição química das cores mais comuns em arte rupestre,⁴⁰ sendo ainda incipientes os que apresentam uma avaliação crítica sobre os instrumentos analíticos aplicados no estudo de pigmento pré-histórico. Por fim, esta revisão contribuirá para o embasamento de futuras pesquisas no que se diz respeito aos avanços e desafios da arqueoquímica, baseado no estudo de pigmentos rupestres e o estreitamento da ponte interdisciplinar entre as ciências sociais, humanas e naturais.

A QUÍMICA DA ARTE RUPESTRE

A arte rupestre, enquanto significativa expressão humana, é o registro de vivências, comportamentos e crenças de determinados grupos sociais.⁴¹ Para deixar marcado em rochas essas expressões, os grupos fizeram uso de habilidades para coleta de matérias-primas e preparação de tintas em diferentes contextos e com diversas finalidades.

Os registros rupestres podem ser encontrados em diferentes superfícies rochosas, nas mais sortidas localidades, podendo até mesmo estar gravados ou pintados em suportes.⁴² Desde sua descoberta, tem causado certa comoção entre a comunidade acadêmica pelos mais diversos motivos, sendo eles a contestação de sua veracidade ou a insatisfação quanto as teorias criadas com intuito de interpretá-los.^{41,43,44} Como meio de expressão, essas figuras retratam diversos tipos de cenas e motivos, sendo estudadas e interpretadas por especialistas em todo o mundo. Em alguns casos podem ser observadas cenas referentes a caça, sexo, rituais, lutas, combates etc, já em outros estudos, as pinturas e gravuras estão em posições estáticas, ou seja, não apresentam traços que remetem a algum tipo de movimento. O estudo dessas representações nos fornece, em parte, a compreensão do passado dos seres humanos que outrora habitaram diferentes localidades do mundo.⁴⁴

Morfologicamente, os constituintes da arte rupestre podem ser descritos como zoomorfo (Figura 1a), quando o grafismo apresenta formato semelhante a animais; antropomorfo (Figura 1b e c), quando apresenta semelhanças com seres humanos; zooantropomorfos, a

junção das duas características supracitadas; fitomorfo (Figura 1b) quando representa similaridade com plantas; e registros não figurativos (Figura 1d), quando não apresentam formato semelhante aos anteriores.

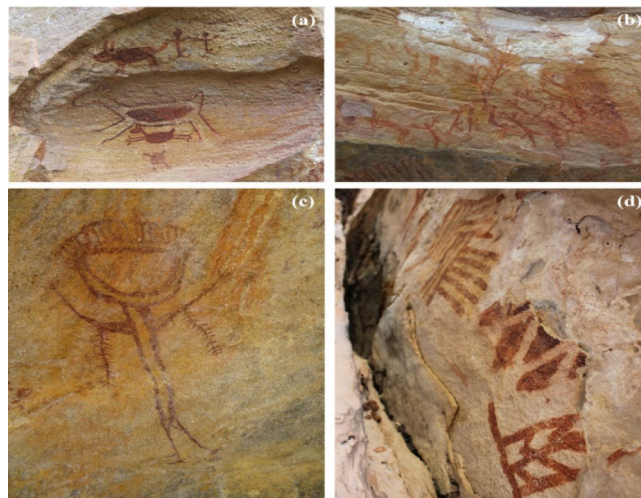


Figura 1. Representações de grafismos pré-históricos de antropomorfos (a), fitomorfo (b), antropomorfo (c) e geométricos (d) de sítios do Parque Nacional Serra da Capivara, Piauí

As manifestações humanas podem ser observadas em diferentes formas, pintadas e/ou gravadas. A técnica de produção gravada consiste na incisão ou picoteamento do suporte rochoso feito com o uso de alguns utensílios; já a técnica por pintura parte do princípio do preparo de pigmentos de cores distintas, que podem ter origem variada.

A produção dos pigmentos utilizados para execução das pinturas rupestres está correlacionada a diferentes aspectos ambientais e culturais, que variam desde a escolha da matéria-prima e a disponibilidade desta em território até as características socioculturais e simbólicas dos grupos ou indivíduos que as produziram.⁴⁵ O estudo interdisciplinar deste material pode proporcionar importantes informações sobre as comunidades pré-coloniais e nos aproximar, em parte, de seus contextos sociais.

Demonstrações a respeito da diversidade de materiais usados na produção da arte parietal podem ser observadas a partir do terceiro milênio A.C. (antes de Cristo) nas pinturas realizadas pela comunidade egípcia, por exemplo, onde os pintores, ao trabalharem na ornamentação de túmulos, aplicavam – após uma camada de gesso – pigmentos de colorações pretas, avermelhadas, amareladas, esverdeadas, etc.⁴⁵ No período pré-colonial a relevância da matéria-prima utilizada nos registros rupestres pode ser observada através da documentação de minas de ocre datadas a partir do neolítico.⁴⁶

De modo geral, os pigmentos são elementos multicolores e que compõe o corante, substância que atribui cor as pinturas. O corante é diluído em algum tipo de solvente (diluente) e em junção a aglutinantes, pigmentos e outros aditivos colore a arte rupestre por meio de processos físico-químicos.⁴⁷ Acredita-se que os autores dessa arte pretérita foram os responsáveis pelos conhecimentos sobre as tintas que temos hoje, pois ambas são essencialmente compostas por pigmento, aglutinante fixadores e diluente (Figura 2).⁴⁸

A substância que vem a unir e uniformizar os pigmentos pré-históricos tais como as tintas atuais, são os aglutinantes. Os aglutinantes presentes em períodos pré-históricos são em geral de origem orgânica tais como cera de abelha, gema de ovo, a goma-arábica e resinas naturais providas de plantas.⁴⁹ Outro importante componente são os fixadores, agentes finalizadores e essenciais para

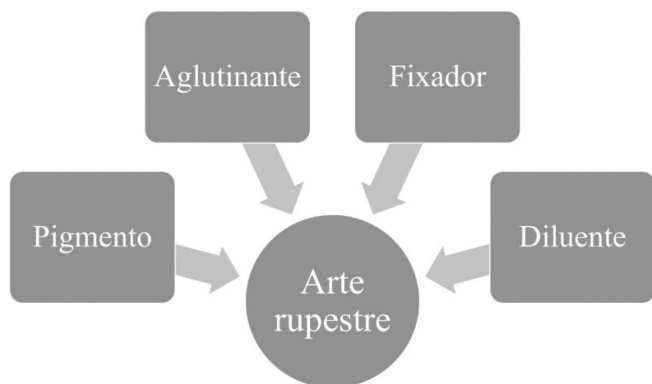


Figura 2. Principais materiais utilizados para o preparo das tintas pré-históricas

o preparo das tintas rupestres, os quais têm a função de promover aderência ao suporte rochoso. Eram empregados como fixadores sais a base de óxidos ou sulfatos de cálcio.⁴⁹

A produção dos pigmentos para adição ao corante pode ser feita por meio de diversas técnicas, além destes serem classificados como inorgânicos ou orgânicos e naturais, artificiais ou sintéticos. Os estudos das pinturas rupestres, majoritariamente, apresentam em sua composição pigmentos naturais e inorgânicos, entretanto, devido aos registros etnográficos sabe-se que compostos orgânicos também eram utilizados, mas estes raramente são constatados, provavelmente por necessitarem de condições específicas para sua conservação.⁵⁰ Pigmentos inorgânicos como ocres e outros óxidos metálicos são frequentemente reconhecidos em estudos de caracterização mineralógica feitos em pinturas.⁵¹ Segundo Casqueira e Santos,⁵² isso ocorre devido ao fato de que eles apresentam melhor estabilidade química e térmica se comparados aos pigmentos orgânicos. No entanto, deve-se considerar também que os pigmentos orgânicos têm durabilidade menor e desaparecem mais rápido.

Quanto a classificação “naturais, artificiais ou sintéticos”, consideram-se pigmentos naturais aqueles que somente passam por processos de origem física, como por exemplo, a maceração. Já os artificiais recebem este nome porque são resultados de experimentos físico-químicos, muitas vezes tratamentos térmicos, que acabam modificando as composições químicas e minerais do produto original. Os sintéticos, por sua vez, são aqueles que não são encontrados prontos na natureza, mas sim feitos a partir da junção de diferentes elementos. Durante o período pré-colonial, os pigmentos podiam ser utilizados para a produção dos corantes ou até mesmo aplicados diretamente sobre a rocha.⁵³⁻⁵⁵

Diferentes tipos de pigmentos e a forma como são trabalhados, resultam em diferentes cores.⁵¹ A Tabela 1 apresenta um levantamento geral de alguns trabalhos envolvendo o estudo da composição química da arte rupestre espalhada em diversas partes do mundo.

No geral, a goetita ($\text{FeO}(\text{OH})$) ao ser moída produz um pó de coloração amarela, e ao passar por processos de queima resulta em diferentes tonalidades nessa escala de cor.⁷² A hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), possibilita a cor vermelha e para obtenção de pigmentos brancos utiliza-se a gipsita ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), calcita (CaCO_3), caolinita e há casos em que foi utilizado a hidroxiapatita ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$). Através da mistura entre esses dois pigmentos (vermelho e branco) forma-se um terceiro de coloração rosa. Quanto à cor preta, pode ser alcançada através da utilização de magnetita (Fe_3O_4) ou de carvão de origem animal ou vegetal.⁴² Por fim, os relatos disponíveis sobre a pigmentação laranja revelam uma composição da jarosita ($\text{K}_2\text{Fe}_6(\text{OH})_{12}(\text{SO}_4)_4$) ou mesmo o beta caroteno. Existem alguns casos particulares em que a coloração da pintura pode ser alterada quase que completamente, como foi o ocorrido com pinturas de coloração

azul do sítio Toca dos Veadinhos Azuis do Parque Nacional Serra da Capivara. Acreditava-se que a tinta havia sido preparada naquela cor e qual tipo de pigmento fora utilizado para sua produção, entretanto, posterior a realização de estudos químicos mais detalhados, constatou-se que essa coloração azul era resultado de uma deposição de camada mineral rica em silício por cima da pintura que originalmente foi pintada na cor preta, oriunda de carvão vegetal.⁴²

TÉCNICAS ANALÍTICAS EMPREGADAS NO ESTUDO DE ARTE RUPESTRE

Diversas técnicas espectroscópicas analíticas têm sido utilizadas para a caracterização química de pigmentos rupestres e suas vantagens e desvantagens são definidas, sobretudo pela natureza geoarqueológica da amostra. Considerando que a arte rupestre é definida como patrimônio cultural e, portanto, protegidas por leis internacionais e nacionais, o trabalho arqueológico deve ser orientado por procedimentos de análises que envolvem uma adequada amostragem e escolha correta da técnica analítica instrumental a ser utilizada.

Segundo as técnicas a serem utilizadas será necessário obter uma amostra, ou seja, efetuar a amostragem - porção representativa do objeto a ser analisado - que deve ser feita com todo cuidado necessário e com a presença de um arqueólogo, priorizando regiões degradadas ou selecionando uma área que não descaracterize as figuras dentro do contexto global da arte rupestre. Nos trabalhos arqueológicos, quando se fazem necessárias as coletas de amostras, o tamanho do material não deve ultrapassar a ordem de microgramas e o manuseio deve ser realizado com devidos cuidados para não alterar o perfil químico do material. Bonneau e colaboradores⁷³ apresentaram um protocolo de amostragem indicado para a caracterização química e para datação de arte rupestre que inclui a coleta de um microfragmento de 0,5 mm² de uma figura de cor preta já danificada pelo intemperismo e a utilização de bisturi limpo com água destilada e o armazenamento em cápsula de gelatina. Tratando-se de amostragem em massa, Armitage e colaboradores⁷⁴ também sugerem a remoção de amostra em área degradada para preservar a estética da pintura e o uso de microamostras que varia de 2,6 a 35,1 mg removidas com auxílio de lâmina de bisturi estéril, coletada em folha de alumínio previamente limpa e armazenamento em saco plástico. Em todos os casos, os protocolos de amostragem convergem a um denominador comum, a mínima interferência antrópica sobre a arte rupestre. Por outro lado, a coleta das microamostras deve levar em conta também a homogeneidade do material e as dificuldades de remoção do pigmento que muitas vezes se encontram bastante aderidos ao suporte rochoso, como apresenta Pecchioni e colaboradores⁷⁵ que coletaram menos que 0,5 mg de pigmento.

Os microfragmentos coletados são analisados preferencialmente por meio de técnicas analíticas não invasivas e não destrutivas, para evitar dano ou alteração na amostra.⁷⁶ Para tanto, dependendo da necessidade de informação, o uso de medidas semi-destrutivas ou até mesmo destrutivas pode ser realizado dentro das regulamentações exigidas. Assim, a seleção da técnica analítica adequada para o estudo da arte rupestre vai englobar detalhes da amostra (estado físico da arte rupestre e amostragem) e do instrumento (perfil espectral pretendido, custo e limitações). Como sugere Nigra e colaboradores,³⁴ os métodos químico-analíticos devem ser delineados em um amplo projeto de pesquisa para que as hipóteses sejam cuidadosamente elaboradas e as informações combinadas com dados antropológicos e arqueológicos a fim de evitar interpretações equivocadas sobre o material em estudo.

As técnicas analíticas disponíveis para estudo de pigmentos rupestres (Figura 3) permitem a caracterização elementar como a espectrometria de Fluorescência de Raios X (FRX), a Espectroscopia

Tabela 1. Estudo químico envolvendo pigmentos de arte rupestre em diversas partes do mundo

Pigmento	País	Composição química	Ref.
Vermelho e Púrpura	Indonésia	Hematita	56
Vermelho e Laranja	Deserto do Saara	Hematita	57
Preto		Carbono e óxido de manganês	
Amarelo	Espanha	Goetita	58
Vermelho		Hematita	
Branco	Espanha	Anatase	59
Preto		Carbono amorfo	
Vermelho		Hematita	
Verde	Argentina	Celadonita	60
Vermelho		Hematita	
Amarelo		Goetita	
Branco		Hidroxiapatita	
Preto		Carbono	
Preto	Peru	Carbono	61
Vermelho		Hematita	
Laranja		Beta-caroteno	
Vermelho	Portugal	Hematita e caolinita	62
Branco		Caolinita	
Vermelho	Austrália	Hematita	63
Laranja		Jarosita	
Vermelho	Italia	Hematita	64
Preto		Carbono	
Vermelho	Brasil	Hematita	65, 66
Amarelo		Goetita	
Preto		Carvão animal ou vegetal/Magnetita	
Branco		Gipsita ou Caolinita	
Cinza		Mistura de Caolinita+hematita	
Preto	Grécia	Carbono e óxido de manganês	67
Vermelho		Hematita	
Marron		Hematita e calcita	
Vermelho	Etiopia	Mistura de hematita, carvão e magnetita	68
Preto		Carbono amorfo	
Branco		Cera de abelha	
Preto	Angola	Carvão	69
Vermelha		Hematita	
Branca		Calcita	
Vermelha	França	Hematita	70
Amarela		Goetita	
Preta		Carvão e óxido de manganês	
Vermelho	China	Hematita	71
Preto		Carbono grafite ou carvão	

de Emissão Óptica em Plasma Induzida por Laser (LIBS), a Microscopia Eletrônica de Varredura usualmente Acoplada a Espectroscopia de Energia Dispersiva (MEV/EDS); e molecular como a espectroscopia Raman, a Difratomia de Raios X (DRX), e a Espectroscopia na região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).

As técnicas citadas, apesar de serem amplamente usadas para o estudo de arte rupestre, podem ser classificadas como semi-destrutivas (LIBS, MEV/EDS, DRX e FTIR) e não-destrutivas (FRX, Raman) sendo a escolha definida pela informação química desejada. Por

fim, essas técnicas multianalíticas quando aplicadas de forma complementar permitem avançar sobre a composição química das tintas pré-históricas fornecendo dados sobre o pigmento, o fixador e o aglutinante, informações essenciais para estudos de proveniência, tecnologia e conservação.

Técnicas para análise elementar

A caracterização química da arte rupestre é iniciada por meio de uma prévia determinação qualitativa dos elementos presentes nas

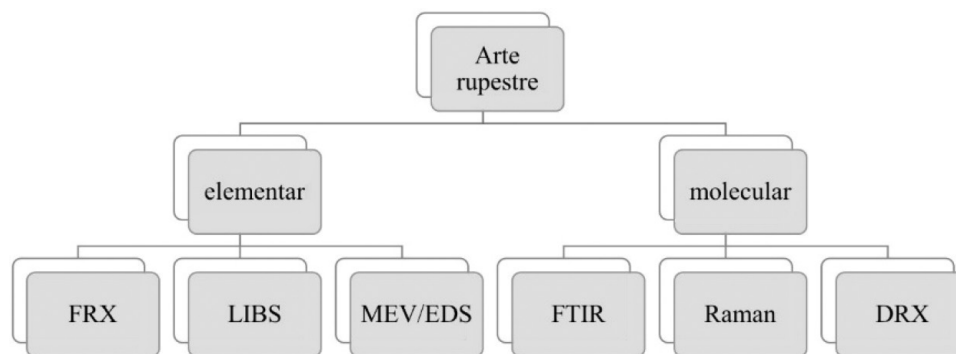


Figura 3. Principais técnicas de análise elementar e molecular utilizadas no estudo da arte rupestre

amostras, pois a partir dessa triagem pode-se definir os componentes moleculares e assim alcançar os objetivos da pesquisa arqueométrica em se tratando de estudos de proveniência, conservação entre outros. Diversas técnicas instrumentais não ou semi destrutivas elementares têm sido atrativas para o estudo da arte rupestre dentre elas pode-se citar a FRX, MEV/EDS e LIBS.

Espectrometria de Fluorescência de Raios X (FRX)

A espectrometria de Fluorescência de Raios X baseia-se na incidência de um feixe de raios X sobre a superfície de um objeto que ocasiona a ejeção de um elétron localizado em um nível mais interno, gerando conseqüentemente uma vacância, que é simultaneamente preenchida por outro elétron de um nível mais externo.⁷⁷ O resultado desse processo (efeito fotoelétrico) é a emissão de raios X (fluorescência) característicos, em que apresentam energias específicas para cada elemento químico correspondente. A espectrometria de Fluorescência de Raios X é sem dúvida a técnica mais amplamente utilizada para estudos arqueométricos aplicada a diversas matrizes de bens culturais tais como, cerâmicas pré-históricas, materiais líticos, ligas metálicas, ossadas humanas dentre outras.⁷⁸ Apesar de ter sido intensamente utilizada na análise desses vestígios arqueológicos, a abordagem envolvendo estudos de pigmentos rupestres só ganhou notoriedade a partir dos anos 2000. Além disso, a espectrometria de Fluorescência de Raios X é realizada em conjunto com outras técnicas de análise molecular, com destaque para a espectrometria Raman. Muitos aspectos importantes podem ser observados quando se trata do uso da FRX no estudo da arte rupestre como a portabilidade, a análise não destrutiva, a possibilidade do uso de tratamento estatístico para elucidar problema arqueológico e as medidas simultâneas e multielementares.

As análises de Fluorescência de Raios X embora sejam de grande valia para os estudos de arte rupestre, estão sujeitas a flutuações nas medidas, pois sofrem por efeitos da heterogeneidade das amostras de arte rupestre, irregularidades da superfície rochosa e contaminações e desgastes devido à localização ao ar livre. Oriolo e colaboradores⁷⁹ apontam que o erro relativo das medidas realizadas por FRX em amostras de arte rupestre devido as características descritas anteriormente podem chegar entre 10 e 15%. Assim, estratégias de medidas como a utilização de grande número de medições pode estatisticamente minimizar os erros, pois a análise é realizada por meio de réplicas conforme realizou o trabalho de Tansem e Storemyr⁸⁰ que selecionaram diversas áreas de estudo em uma mesma figura rupestre, sendo descartadas aquelas que mais se distanciavam da média. Além disso, considerando que a matriz pigmentante se encontra aderida ao suporte rochoso e por vezes trata-se de uma fina camada de tinta, os raios X possuem um poder de penetração que vai fornecer dados combinados tanto da amostra quanto da matriz. Conforme cita Rifkin e colaboradores⁸¹ é importante realizar as medidas tanto do suporte rochoso quanto

do pigmento rupestre para obtenção de interpretações analíticas corretas.

O emprego de instrumentação portáteis de FRX (pFRX) têm fornecido uma nova visão aos estudos químicos da arte rupestre, pois fornecem dados imediatos *in situ* com tomadas de decisão em tempo real, além de excluir toda e qualquer etapa relacionada a coleta de amostra. Trata-se de um instrumento utilizado no estudo da arte rupestre desde o ano de 2005⁸² e a partir de então tem sido empregada constantemente por diversas regiões do mundo.⁸³⁻⁸⁵

O principal foco do uso da pXRF ainda é centrado na caracterização química e em conjunto com outras técnicas, embora por vezes ela pode ser utilizada sozinha e obter resultados conclusivos sobre o material analisado como o trabalho de Mauran e colaboradores⁸⁶ que realizaram um estudo de 35 figuras rupestres de diferentes colorações (vermelha, branca e preta) de oito sítios de arte rupestre localizados na Namíbia. Os resultados elementares identificaram o pigmento preto como sendo material vegetal carbonizado (considerando a ausência de Mn que é o elemento mais comum na pigmentação preta de arte rupestre), dois tipos de pigmentos brancos a base de cálcio que pode estar associado em suas diversas formas como sulfato de cálcio, carbonato de cálcio e/ou oxalato de cálcio, e de óxido de ferro para pinturas vermelhas. Além disso, os dados identificaram os depósitos de alteração típicos de condições climáticas semiáridas e áridas da rocha granítica, como os minerais ricos em cálcio que podem estar associados aos sulfatos, carbonatos e /ou oxalatos. A abordagem envolvendo o estudo de constituintes das tintas pré-históricas foi realizada por Sepúlveda e colaboradores⁸⁷ em sítios arqueológicos do deserto do Atacama (Chile) e além dos dados como a composição dos tons de vermelho (óxido de ferro isolado ou combinado com silicato de alumínio) foi possível prever que a água da região (rica em As) foi utilizada como aglutinante ou diluente considerando o alto teor de arsênio detectado na arte rupestre. Os resultados dos componentes elementares obtidos por meio da pXRF permitiram a Huntley e colaboradores⁸⁸ obter como resposta que os pigmentos da arte rupestre são derivados de uma fonte mineralógica específica e não devido a uma receita de tinta ou à tafonomia. Foram detectados qualitativamente em um mesmo sítio de pigmentos vermelhos da Austrália os minerais jarosita (Fe com K e S elevados) e hematita (Fe com K muito mais baixo e menor para S ausente) provenientes de um contexto geomórfico diferentes.

Tratando-se da instrumentação analítica, Beck e colaboradores⁸⁹ criaram um sistema pFRX-DRX acoplados para realizar análise *in situ* de pinturas rupestres pretas em um sítio de arte rupestre da França, a caverna de Rouffinac. Os autores chamam atenção da necessidade do uso de um sistema que contemplem a análise elementar e molecular simultâneas, pois a amostragem para esse tipo de amostra apresenta dois impecífios: o dano leve ao patrimônio cultural e a limitação na quantidade de amostra. O uso do sistema portátil combinando DRX e FRX permitiu caracterizar a tinta como pertencente a dois tipos de óxidos de manganês, a pirolusita e a romanecita.

Ainda que muito utilizado no estudo da arte rupestre e ter sua indicação consolidada no uso de equipamento portátil de FRX (pFRX) para preservação do vestígio arqueológico, Chanteraud e colaboradores⁹⁰ apontam que há a necessidade de reavaliar limitações da técnica. Para isso, os autores realizaram análises *in situ* e de laboratório de uma variedade de objetos e materiais (painéis decorados, fragmentos de rocha pigmentada ou sedimentos coloridos) presentes na caverna de Points (França), e comparando as análises por pFRX de amostras de referência com análises PIXE, ICP OES e ICP-MS. Com base nos resultados alcançados, os autores chamam atenção para a necessidade de um levantamento visual usando uma lupa binocular ou microfotografias, para assim obter-se um conhecimento profundo dos materiais que estão sendo analisados antes da realização da amostragem por pFRX, pois deve-se considerar a natureza da matéria pictórica e os efeitos dos processos de alteração, caso contrário, os erros associados às medidas e às interpretações inequívocas serão recorrentes.

Para tanto, a desvantagem da técnica está na limitação em detectar alguns elementos químicos leves, ou seja, aqueles com número atômico menor que 11. Assim, materiais a base de carbono, como carvão vegetal ou ossos queimados, que muitas vezes são utilizados como pigmentos pretos, só podem ser analisados por outras técnicas. As análises de pigmentos pretos utilizam da ausência do elemento Mn (comum na pigmentação preta) para atribuir a matéria-prima a base de material carbonizado. Além disso, a ausência de fósforo no pigmento exclui a possibilidade do uso de ossos queimados como matéria-prima.

Vale a pena destacar que os trabalhos analíticos sobre pigmentos rupestres envolvem apenas medições qualitativas, uma vez que aspectos sobre a natureza da amostra (granulometrias diferentes, irregularidades na superfície) acabam por espalhar os fótons da fonte emissora do equipamento. Além disso, a falta de padrões analíticos adequados tem permitido apenas o uso de medidas semiquantitativas, como o baseado no uso dos parâmetros fundamentais.⁹¹

Espectrometria de Emissão Óptica em Plasma Induzida por Laser (LIBS)

A espectrometria LIBS se baseia na utilização de um laser de alta potência como fonte de excitação que ao entrar em contato com a amostra (fenômeno de ablação) promove a sua fusão, vaporização e posterior formação de um plasma com temperaturas de até 20000 K. A alta temperatura gerada permite a excitação eletrônica de átomos, íons e moléculas que devido ao processo de relaxação emitem radiação eletromagnética, característica dos elementos presentes na amostra.⁹²⁻⁹⁴ A vantagem do uso da técnica LIBS em amostras de interesse arqueológico ocorre devido o seu carácter semi-destrutivo. Dependendo da energia do laser e da quantidade de pulso incidida sobre a amostra a cratera formada devido a vaporização do material é imperceptível, o que a torna uma grande potencialidade de aplicação em amostras arqueológicas por preservar sua integridade.^{95,96} Uma outra vantagem que sobressai em relação a técnica como a espectrometria de Fluorescência de Raios X, é a possibilidade de detectar elementos leves como, por exemplo, materiais de origem orgânica.⁹⁶ Por fim, trata-se de uma técnica com possibilidade de ser utilizada em campo (portátil) e permite as análises simultâneas e multielementares.⁹⁶ Sua aplicação em arqueometria engloba sobretudo estudos de autenticidade⁹⁷ e conservação de obras de arte contemporâneas,⁹⁸ embora não se possa descartar sua aplicação em material arqueológico como ossadas,⁹⁹ cerâmicas¹⁰⁰ e pigmentos rupestres.¹⁰¹⁻¹⁰⁴

Vale destacar que por tratar-se de uma técnica para análise de profundidade e considerando que a tinta pré-histórica é aplicada sobre uma fina camada pode acarretar uma contribuição substancial

da matriz nos resultados analíticos, conforme demonstra Brysbaert e colaboradores¹⁰¹ em estudo envolvendo diferentes cores de pigmentos da Idade do Bronze. Portanto, para estudos de pigmentos rupestres se faz necessário a otimização da energia do laser para minimizar a influência da matriz, conforme realizou Borba e colaboradores¹⁰² em estudos de amostras de pigmento de sítios arqueológicos brasileiros. Além de avaliar a energia apropriada do laser a ser utilizada nas análises dos pigmentos, os autores conseguiram identificar as camadas pictóricas presentes em cada amostra e determinar sua composição química elementar, fazendo uso de ferramentas quimiométricas como a Análise por Componente Principal (PCA).

Uma das desvantagens da espectrometria LIBS é sua aplicação para medidas quantitativas, pois por tratar-se de uma técnica de análise de sólidos, encontrar padrões que sejam compatíveis com a matriz da amostra ainda é um desafio, embora estratégias de calibração estejam disponíveis para algumas matrizes. No entanto, tratando-se de medidas quantitativas estratigráficas em pigmentos arqueológicos, pode-se citar o trabalho de Borgia e colaboradores,¹⁰³ que propuseram a aplicação de calibração livre para a espectrometria LIBS dispensando o uso de amostras de referência ou adição de padrão.

Por fim, a possibilidade do uso do LIBS *in situ* (p-LIBS) para análise de pigmentos rupestres pode ser impulsionada em trabalhos arqueométricos. Uma aplicação recente do p-LIBS é a apresentação de uma metodologia analítica para determinar os fatores degradativos que afetam as pinturas murais de Pompeia, por meio da criação de mapas de distribuição qualitativa dos halogênios (CaF e CaCl) e metais alcalinos (Na e K) em conjunto com ferramenta quimiométrica como a Análise de Componentes Principais.¹⁰⁴

Microscopia Eletrônica de Varredura acoplada a Espectroscopia por Energia Dispersiva (MEV/EDS)

A Microscopia Eletrônica de Varredura se trata de uma técnica que fornece a imagem ampliada do objeto em estudo por meio da utilização do feixe de elétrons como fonte de excitação. As ampliações da imagem da superfície da amostra permitem obter dados morfológicos que são úteis para a identificação de degradação de materiais.^{77,105} A vantagem do uso da microscopia eletrônica de varredura para estudo do patrimônio material é a necessidade de se utilizar uma amostra diminuta que, se tratando de pigmentos rupestres se torna uma técnica atrativa. Ao atingir a amostra por meio do feixe de elétrons (primários) vários fenômenos podem ocorrer, tais como espalhamento, emissão de elétrons secundários e emissão da radiação eletromagnética. Os elétrons secundários são os responsáveis pela produção de imagens 3D, que ao serem ejetados de um átomo deixam uma vacância que pode ser preenchida pelo elétron de uma camada subsequente (relaxação) cujo resultado é a emissão de raios X característicos de um dado elemento. A combinação desses dois fenômenos dá origem a técnica MEV/EDS (Microscopia Eletrônica de Varredura acoplada com a Espectroscopia por Energia Dispersiva) que fornece a imagem digital 3D, a composição química elementar e mapas químicos de distribuição da área em estudo. Diferente da técnica por FRX, o EDS quando realizado sob vácuo detecta elementos leves, como carbono comum em pigmentos rupestres pretos. Sobre essa aplicação Lopez-Montalvo e colaboradores¹⁰⁶ realizaram um estudo sobre a morfologia de pigmentos pretos da Espanha e observaram nas micrografias partículas amorfas de carvão (EDS indicaram ser oriundos de carbono) com as estruturas de parede celular pulverizadas, além de canais e orifícios associados a desidratação do material vegetal carbonizado.

Considerando as variedades de fontes (grafite, negro de fumo, bistre, carvão vegetal, betume, carvão animal) em que os pigmentos rupestres pretos podem ter sido retirados, é necessário a identificação

inequívoca de sua matéria-prima que inclui a morfologia. Tomasini e colaboradores¹⁰⁷ realizaram um estudo morfológico comparativo por meio da MEV/EDS de diferentes fontes de matéria-prima e de pigmentos rupestres pretos e os resultados analíticos alcançados neste estudo permitiram discriminar entre pigmentos à base de carbono de diferentes fontes naturais. Além dos pigmentos pretos, a morfologia das cores amarelas e vermelhas também tem sido estudada. Os pigmentos vermelhos podem ser descritos como placas finas e alongadas, muitas vezes aglomeradas transmitindo a forma de uma roseta¹⁰⁸ enquanto que a pigmentação amarelada em temperatura ambiente apresenta-se na forma de microtubos acirculares e alongados.^{109,110}

Se tratando do aspecto da ciência da conservação da arte rupestre, Gallinaro e Zerboni¹¹¹ utilizaram MEV/EDS para avaliar o estado de preservação da arte rupestre e do substrato rochoso e evidenciar a atuação dos processos biogeoquímicos que atuam sobre essas matrizes. Os resultados mostraram que uma crosta formada sobre a superfície rochosa possui morfologia cristalina tabular, planos bipiramidais ou aciculares que, segundo as medidas por EDS a composição química é de 40% de Ca e 55% de S e surtem-se a tratar de gesso. As amostras de pigmentos rupestres vermelhos foram analisadas e revelaram a predominância de Ca e S atribuídos ao gesso e um teor moderado de Si e Fe atribuídos ao agente pigmentante. Esses resultados sugerem que o pigmento vermelho é extremamente fino com processo de deterioração avançado.

Outra aplicação da técnica MEV/EDS é descrita por Gheco e colaboradores¹¹² que conseguiram distinguir por meio do mapeamento químico a ocorrência de dois materiais utilizados como pigmentos pretos, um com predominância de manganês e outro com ausência deste, dando indício de material a base de carbono. Com isso, os autores propuseram pelo menos dois eventos na elaboração de pintura no sítio arqueológico em estudo. A técnica MEV/EDS foi também empregada em conjunto com a microscopia Raman como metodologia para descobrir e detectar pinturas rupestres brancas, vermelhas e pretas que foram sobpostas com camadas naturais ou antrópicas. Os mapeamentos químicos das camadas estratigráficas permitiram distinguir os pigmentos rupestres das camadas sobrepostas considerando a natureza química dos pigmentos rupestres.¹¹³

Por fim, uma nova aplicação da MEV/EDS é descrita por López-Montalvo e colaboradores,¹¹⁴ que estudaram pigmentos pretos da arte rupestre de sítios arqueológicos espanhóis utilizando uma abordagem multi-analítica com o objetivo de identificar as matérias-primas (espécies de plantas) e a cadeia operatória no preparo das tintas pré-históricas. Dentre as diversas técnicas analíticas empregadas, a MEV/EDS foi utilizada no estudo comparativo entre os pigmentos rupestres e o carvão de angiosperma e de coníferas para evidenciar a morfologia e preservação dos tecidos vegetais de tintas pré-históricas. As imagens MEV obtidas das pinturas rupestres levantou a hipótese de que a matéria-prima (carvão vegetal) pulverizada foi misturada com ligantes e/ou substâncias gordurosas que penetraram as células dos vegetais carbonizadas. Nesse trabalho, os autores chamam a importância do estudo arqueobotânico com a integração de técnicas arqueométricas para entendimento da exploração de recursos vegetais por comunidades pretéritas.

Sem dúvida, a utilização da MEV/EDS é de fundamental importância para o estudo da arte rupestre principalmente quando combinada com outras técnicas analíticas, pois o aspecto morfológico aliado ao estudo químico, bem como a necessidade de pequena quantidade de amostra a torna atrativa para o estudo de pigmentos rupestres. Vale a pena ressaltar que a necessidade de um pré-tratamento da amostra resulta em sua inutilização para medidas analíticas posteriores, portanto, devido ao caráter restrito de amostra, é recomendado que o estudo morfológico fosse o último a

ser realizado. No entanto, atualmente existe a possibilidade de avaliar as características microestruturais das amostras de pigmentos sem a necessidade do pré-tratamento (metalização), pois equipamentos para medidas de amostras não condutoras já estão disponíveis.¹¹⁵

Técnicas de análise molecular

Uma vez realizados os estudos químicos elementares, a etapa seguinte das medidas arqueométricas consiste em aplicar as diversas técnicas para a caracterização molecular que inclui a Espectroscopia na região do Infravermelho, a espectroscopia Raman e a Difratometria de Raios X. As técnicas citadas são por vezes combinadas em abordagens multianalíticas, mas em outros casos somente em conjunto com um instrumento de medida elementar. Têm sido utilizadas sistematicamente no estudo da arte rupestre por suas características intrínsecas, fornecendo dados que complementam as informações sobre os componentes químicos de utilização dos recursos naturais, cadeia operatória e o estado de conservação.

Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros infravermelhos (IR) derivam de transições de energia relativamente baixas entre os estados de energia vibracional e rotacional de uma molécula. Uma molécula só absorverá a radiação IR se ocorrer uma variação no seu momento de dipolo devido aos diversos movimentos vibracionais e rotacionais possíveis. Trata-se de uma técnica analítica que permite a identificação de grupos funcionais de espécies orgânicas e inorgânicas presentes em uma amostra.⁷⁷ Atualmente, os aparelhos de infravermelho utilizam a Transformada de Fourier para modificar os dados do domínio do tempo para o domínio das frequências dando origem a técnica Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).¹¹⁶ Sua aplicação no contexto arqueológico está voltada, sobretudo para medidas envolvendo estudos de ossadas humanas,¹¹⁷⁻¹¹⁹ sendo limitada o seu uso para estudos de pigmentos rupestres, principalmente por ser uma técnica de análise destrutiva.

As análises de pigmentos rupestres utilizando a espectroscopia FTIR têm sido empregadas por meio de dois modos de operação disponíveis, a transmitância e a reflectância (ATR- reflectância total atenuada), com essa última apresentando com vantagem o reaproveitamento da amostra para medidas posteriores, uma vez que não necessita de preparo de pastilha de KBr para realização das medidas analíticas.

Os trabalhos envolvendo o uso da espectroscopia na região do infravermelho para a caracterização das diferentes cores utilizadas em arte rupestre mostra que a goetita apresenta bandas em 470, 535 e 3140 cm^{-1} , as bandas atribuídas a ligação Fe-O da hematita se encontram em 470 e 535 cm^{-1} ,¹²⁰⁻¹²² o pigmento preto a base de óxido de manganês pode ser detectado na banda em 1035 cm^{-1} .¹²³ Sobre a pigmentação preta encontrada em arte rupestre, o carbono é facilmente detectado sob a forma de diferentes fontes de matérias-primas, o que levou Tomasini e colaboradores¹⁰⁷ a analisarem por meio da FTIR amostras de referências que serviram para discriminar entre pigmentos à base de carbono de dez fontes diferentes por meio de um banco de dados dessas amostras. Apesar da metodologia ter sido aplicada para caracterização de pigmento preto presente em uma obra de arte do século XVIII, os resultados mostraram-se promissores para a arqueometria, pois os bancos de dados permitem serem aplicados para diferenciação de materiais como grafite (banda fraca em 1580 cm^{-1} , e o grafite totalmente oxidado apresenta banda intensa em 1700 e 1070 cm^{-1}), carvão vegetal (vibrações fracas de carbonato de cálcio em 1420, 873,7 e 711,8 cm^{-1}) ou ossos queimados (bandas em 2012, 599 e 559 cm^{-1} ,

características de hidroxiapatita e ao redor de 1020 cm^{-1} relativo ao grupo fosfato) comuns em arte rupestre.

A espectroscopia FTIR foi utilizada também para estudos de imagem infravermelhos por Sotiropoulou, Papiakia e Vaccari¹²⁴ cujos resultados permitiram observar que os oxalatos metálicos (material fixador) nas camadas de tintas de pinturas rupestres possivelmente se associam com substâncias orgânicas utilizadas como aditivo (ligante) da arte rupestre. Os autores chamam a atenção para o fato de que apesar das imagens químicas terem detectado compostos alifáticos que podem ser atribuídos a matéria orgânica da tinta, usada como aditivo para aumentar o poder de ligação dos oxalatos, deve-se levar em consideração o intemperismo natural que atua sobre a arte rupestre e provoca o aparecimento de compostos a base de oxalatos, como por exemplo os liquens.

Recentemente Garcês e colaboradores¹²⁵ realizaram um estudo baseado na arqueologia experimental de 29 amostras que continham os principais componentes de uma tinta pré-histórica e analisaram-as por meio da FTIR-ATR para definir bandas de vibração como marcadores químicos dos principais componentes orgânicos utilizados durante a simulação da arte. A base de dados espectral foi obtida por meio da análise de uma mistura de pigmentos (diferentes ocres vermelhos e ocres amarelos submetidos a aquecimentos ou não, carvão, cal) e aglutinantes (azeite, gordura animal, seiva de cacto, leite, clara e gema de ovo, sangue humano, saliva). Os resultados alcançados pelos autores certamente auxiliarão nos trabalhos envolvendo a aplicação da FTIR-ATR, sobretudo para a caracterização dos diferentes componentes orgânicos usados para o preparo de uma tinta pré-histórica.

Vale a pena destacar que o FTIR em conjunto com a espectroscopia Raman pode fornecer informações complementares, como no trabalho de Gurin e colaboradores¹²⁶ em que os autores propuseram realizar a caracterização de diferentes pigmentos (vermelho, verde e preto) de arte rupestre de sítios arqueológicos da região da Patagonia argentina. Os autores informam a dificuldade de se detectar os aglutinantes nas amostras bem como bandas associadas à hematita, estas detectadas por espectroscopia Raman, mas reforçam que se trata de uma técnica útil para a identificação de aluminossilicatos nas tintas vermelhas.

Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman foi primeiramente utilizada na pesquisa arqueométrica no final da década de 70 aplicada aos estudos de pigmentos de obras de arte¹²⁷ e, desde então, tem sido uma ferramenta útil para análise de uma infinidade de amostras arqueológicas, incluindo a arte rupestre. A técnica se baseia na irradiação de luz monocromática no objeto em estudo que resulta no espalhamento inelástico em diferentes frequências de vibrações oriundas das espécies moleculares presentes na amostra.¹²⁸ A espectroscopia Raman tem se tornado uma técnica promissora para as pesquisas arqueométricas por necessitar de uma pequena quantidade de amostra (medidas microscópicas) e por sua característica não destrutiva, aspecto de fundamental importância para o estudo de bens culturais.¹²⁸⁻¹³⁰

Sem dúvida, a espectroscopia Raman é uma ferramenta analítica bastante utilizada quando se trata de uma abordagem multitécnica para estudo da arte rupestre, principalmente por sua característica não destrutiva e por permitir a obtenção de informações referentes ao pigmento – substâncias inorgânicas,¹³¹⁻¹³³ aglutinantes – substâncias orgânicas.^{134,135} Revisões sobre a aplicação da espectroscopia Raman em trabalhos que envolvem o estudo do patrimônio cultural, incluindo os pigmentos rupestres, estão disponíveis na literatura.¹³⁶⁻¹³⁹

As atribuições dos sinais analíticos Raman obtidos para as mais diversas colorações dos pigmentos rupestres podem ser resumidos

como: vermelho referente ao mineral hematita (223, 292, 408, 495, 609, 1318 cm^{-1}), amarelo referente à goetita (248, 302 e 396 cm^{-1}), branco associado ao gipso (140, 181, 679, 1007 and 1132 cm^{-1}) ou ao carbonato de cálcio (1086 cm^{-1}) e pigmentação preta oriundos de carbono amorfo (1373 e 1583 cm^{-1}) ou maghemita (117, 197, 361, 497, 698, 1426 cm^{-1}).¹⁴⁰⁻¹⁴⁴ De Faria e Lopes¹⁴⁵ chamam atenção que sob aquecimento a goetita desidrata e pode formar a hematita, e baseado nisso, é possível questionar se os pintores pré-históricos usavam de tais conhecimentos para preparar sua arte com tons avermelhados e amarelos ou só usavam o mineral bruto sem prévio tratamento. Apesar da tentativa de diferenciar esses minerais, somente na faixa de temperatura de 600-700 °C, a hematita desordenada poderia ser obtida sob aquecimento da goetita, no entanto, os autores informam que outros fatores devem ser levados em conta, como a moagem, biodegradação e intemperismo que podem causar o mesmo efeito sobre as amostras.

Apesar de se ter conhecimento que artistas pré-históricos utilizavam materiais carbonizados (vegetais e ossos) para preparo de suas tintas, sabe-se que na natureza os minerais a base de óxido de manganês também proporcionam a pigmentação preta. Baseado nisso, a espectroscopia Raman foi usada para identificar óxidos de manganês como a pirolusita (banda em 669 cm^{-1}), manganita (banda em 387, 557 and 621 cm^{-1}) e criptomelana (banda em 183 and 580 cm^{-1}) em sítios arqueológicos no norte do Deserto de Atacama, Chile.¹⁴⁶ Os autores encontraram dois padrões de uso de diferentes materiais na extensa área que compõe o Deserto do Atacama, no planalto andino, e foram identificadas pirolusita e manganita, enquanto nas planícies costeiras manganita e criptomelana foram encontradas.

O conhecimento prévio sobre as mais diversas possibilidades de elaboração da arte rupestre tem instigado alguns pesquisadores a levantarem a assinatura química dos principais padrões de referência de pigmentos e aglutinantes comuns em arte rupestre por meio da espectroscopia Raman. Recentemente Ozán e colaboradores¹⁴⁷ combinaram diferentes pigmentos (hematita, gesso, carvão) misturados com ligantes e aditivos (gordura, sangue, urina, saliva, gesso) e perceberam que somente a gordura e sangue são facilmente detectados dentro da matriz pictórica, ao contrário da saliva e da urina. Os resultados servem como banco de dados a serem utilizados em pesquisa arqueométrica quando se deseja avaliar os aspectos relacionados aos componentes aglutinantes da arte rupestre.

Recentemente Rousaki e colaboradores¹⁴⁸ utilizaram da microscopia Raman para analisar diferentes cores das pinturas rupestres argentinas a fim de se obter as informações químicas e, bem como por meio do mapeamento entender sobre o sequenciamento de camadas de origem natural (calcita e gipso) que se formaram sobre o pigmento rupestre.

No que diz respeito ao aspecto de conservação da arte rupestre, o monitoramento do avanço dos aspectos químicos e intempéricos da superfície rochosa e dos pigmentos, devem ser realizados, preferencialmente, por meio de técnicas portáteis, pois minimiza os impactos da necessidade de sucessivas coletas de amostras. O uso do primeiro equipamento portátil na região da Patagonia argentina permitiu caracterizar os substratos, os produtos de degradação de origem natural e a maioria dos pigmentos usados para pintura de arte rupestre excluindo a etapa de coleta de microfragmentos.¹⁴⁹ Aramedia e colaboradores¹⁵⁰ apresentaram uma metodologia a ser aplicada ao longo do tempo para diagnosticar e monitorar de forma não destrutiva os sítios de arte rupestre a céu aberto. A metodologia se baseou na utilização de instrumentos portáteis como a FRX e a espectroscopia Raman associada ao tratamento quimiométrico, a fim de verificar as mudanças físico-químicas que surgem na arte rupestre. Os autores chamam atenção da importância da espectroscopia Raman portátil para avaliar os processos de intemperismo mineral que surgem na

superfície rochosa como o gesso e oxalato de cálcio, e geram uma série de problemas de conservação da arte rupestre, informações úteis para preservação e manejo do patrimônio cultural. Outros trabalhos envolvendo instrumentos Raman portáteis aplicados em materiais arqueológicos incluindo arte rupestre estão disponíveis na literatura¹⁵¹⁻¹⁵³ e acredita-se ser uma técnica promissora para o trabalho arqueométrico da arte rupestre.

Sem dúvida, o intemperismo natural da superfície rochosa tem sido um dos maiores fatores de degradação natural da arte rupestre e com isso trabalhos investigativos dos depósitos de alteração podem auxiliar nas etapas de intervenção arqueológica. Dentre os depósitos minerais mais comuns, tem-se a cristalização de calcita (CaCO_3) e gesso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) e oxalatos de cálcio em suas diversas formas, como a Wedellita e Welletita, que são facilmente detectados por Raman em pinturas, crostas e superfícies rochosas, em combinação ou isoladamente.^{154,155}

Difração de Raios X (DRX)

Na difração de raios X uma fonte monocromática de raios X é direcionada a um determinado ângulo para uma amostra em análise. Como ondas, os raios X interagem entre si para produzir interferência construtiva ou destrutiva, sendo que o fenômeno da difração ocorre somente quando a interação entre os raios X for construtiva.¹²⁸ A técnica analítica Difractometria de Raios X permite determinar experimentalmente a estrutura cristalina do material sem destruir a amostra.¹⁵⁶ No entanto, a utilização do método do pó requer a moagem da amostra até que o tamanho das partículas sejam uniformes e inferiores a 20 μm , embora existam alguns dispositivos de DRX que podem realizar análises de forma não destrutiva e não invasiva, sem exigir o preparo de amostra.¹⁰⁵

Partindo da ideia de que os pigmentos de arte rupestres são compostos de minerais retirados da natureza, a Difractometria de Raios X torna-se uma grande aliada nos estudos arqueométricos. Os trabalhos disponíveis na literatura são direcionados para a caracterização mineralógica que inclui a detecção de diferentes fases cristalinas como a hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), goetita ($\alpha\text{-FeOOH}$), lepidocrosita ($\gamma\text{-FeOOH}$), celadonita ($\text{K}[(\text{Al}, \text{Fe}^{3+}), (\text{Fe}^{2+}, \text{Mg})] (\text{AlSi}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2)$), glauconita ($(\text{Fe}^{3+}, \text{Al}, \text{Mg})_2(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$), quartzo (SiO_2) e óxidos de manganês (pirrolusita, manganita, criptomelana) presentes nos pigmentos rupestres.^{60,122,134,157-159}

Tratando-se da ciência da conservação, a Difractometria de Raios X tem atuado para identificar as diferentes composições de depósitos salinos oriundos do ambiente geológico e do intemperismo que atua e afeta diretamente a arte rupestre. Dentre as fases minerais, Huntley e colaboradores¹⁶⁰ identificaram um conjunto de depósitos salinos associados com os ocre das paredes rochosas do sítio arqueológico australiano. Muallifil Ilmi e colaboradores¹⁶¹ identificaram as fases cristalinas do gesso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), calcita (CaCO_3) e whewellitita ($\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) associados com o material pictórico da hematita e Green e colaboradores¹⁶² caracterizaram diversos sistemas de deposição mineral associados à arte rupestre na região de Kimberley, noroeste da Austrália e identificaram uma diversidade de espécies cristalinas de carbonatos (calcita, ankerita), oxalatos (glushinskita, Wedellita, Whewellitita), nitrato (niter), silicatos (Kaolinita, muscovita, quartzo) e sulfatos (alunita, anidrita, bassanita, gipso).

A Difractometria de Raios X também é utilizada para avaliar a transformação térmica da goetita (pigmento amarelo) em hematita (pigmento vermelho).¹⁶³ Como exemplo de aplicação e considerando à escassa disponibilidade natural da hematita na região da caverna Fumane e abrigo Tagliente, localizados no noroeste da Itália, mesmo ocorrendo a presença dela em substratos rochosos contendo arte rupestre Arocena, Hall e Meiklejohn¹⁵⁹ propuseram avaliar a origem da pigmentação vermelha presente nos sítios arqueológicos em

estudo. A observação deste tratamento térmico de matérias-primas baseia-se no alargamento de picos de hematita em temperatura que variam entre 200 e 500-650 °C. No entanto, os autores alertam que essa modificação nos picos de hematita artificialmente preparada é de difícil identificação em casos de baixa concentração ou quando há sobreposição de reflexos de outras fases mineralógicas como os da hematita.

Como já mencionado anteriormente, dispositivos portáteis são visados para estudos da arte rupestre e como tal, a Difractometria de Raios X, além de instrumentos de bancada foi utilizado em 2014 por Beck e colaboradores⁸⁹ pela primeira vez em combinação com a FRX para análise *in situ* de pigmentos pretos da caverna de Rouffinac na França. Essa instrumentação abre novas perspectivas quanto a aplicação da técnica para a pesquisa arqueométrica uma vez que medidas *in situ* são atrativas para a arte rupestre.¹⁶⁴

Tendências e perspectivas

Apesar do extenso uso de técnicas de caracterização molecular e mineralógica como a espectroscopia Raman e a Difractometria de Raios X na análise de pigmentos rupestres, a espectroscopia Mossbauer surge como uma alternativa complementar para a identificação de espécies minerais a base de ferro (hematita, goetita, magnetita), bem como o seu estado de oxidação. O primeiro trabalho disponível na literatura envolvendo o uso da espectroscopia Mössbauer foi realizado em 2011¹⁶⁵ objetivando caracterizar pinturas rupestres vermelhas de sítios arqueológicos do estado do Piauí (Brasil). No artigo, os autores comentam que o uso da técnica seria uma alternativa promissora para a análise de pinturas a base de óxido e oxihidróxidos de ferro. Desde então, a técnica tem sido utilizada de forma pontual em estudos envolvendo a identificação de pinturas rupestres em suas diferentes tonalidades (claras a escuras) e cores (vermelha, amarelo e preta).^{122,166-170} Foi utilizado um espectrômetro Mössbauer miniaturizado portátil (MIMOS II) para análise *in situ* de pinturas rupestres do Parque Nacional Serra da Capivara (Piauí, Brasil) para analisar tons de pigmentos vermelho-escuros e comparar suas diferenças em relação às partes vermelha-claras da mesma pintura.¹⁷¹

Se tratando de análise químico elementar, LA ICP-MS pode futuramente ser uma técnica promissora para análises arqueométrica ainda mais quando considerando estudo da arte rupestre.^{172,173} Os trabalhos envolvendo o uso desta técnica ainda são incipientes com destaque para o estudo de Scadding e Winton e Brown¹⁷⁴ que buscaram elucidar se as variedades de ocre encontradas nos sítios arqueológicos em estudo possuem ou não assinaturas geoquímicas semelhantes. Os autores destacam o potencial do LA ICP-MS por seu caráter semi destrutivo para material arqueológico e sua sensibilidade que permite distinguir com precisão os ocre de dois locais diferentes que se encontram a poucos quilômetros de distância. Outros trabalhos envolvendo identificação de assinaturas químicas de ocre para estudo de pigmentos rupestres estão disponíveis na literatura.^{175,176,177}

Ainda dentro do conjunto de técnicas de análise elementares, a técnica PIXE (Emissão de Raios X Induzidos por Fótons) apresenta atratividade para medidas arqueométricas por ser não invasiva e não destrutiva e permite identificar e quantificar simultaneamente uma ampla gama de elementos (exceto aquelas de baixo número atômico - como carbono, nitrogênio e oxigênio) com uma boa sensibilidade.^{77,128} A técnica analítica PIXE foi utilizada pela primeira vez para fins arqueométricos, precisamente em estudo de arte rupestre por Zoppi e colaboradores¹⁷⁸ objetivando caracterizar em conjunto com a espectroscopia Raman, pigmentos rupestres em diferentes tonalidades de vermelho além da cor preta. Desde então, poucos trabalhos^{179,180,181} têm utilizados esta técnica possivelmente

por não competir diretamente com a FRX que além de proporcionar as medidas *in situ*, fornece os mesmos resultados analíticos, ou seja, a composição química elementar. A PIXE também permite realizar mapeamento químico elementar como propuseram Leon, Pichon e Beck¹⁸¹ na identificação de elementos traços presentes em pigmentos pré-históricos de sítios arqueológicos da França.

Por fim, a espectroscopia de Absorção de Raios X de Estruturas Finas Próximas da Borda (XANES) pode, futuramente, ser muito utilizada para elucidar as propriedades químicas, físicas e eletrônicas, como o estado de oxidação e geometria de coordenação do material pictórico, bem como dados sobre alterações estruturais e mudanças de fases devido ao tratamento físico, por exemplo, os processos de aquecimento.¹⁸²⁻¹⁸⁵

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Ao longo dos anos, as pesquisas envolvendo o estudo de pigmentos rupestres têm se expandido e novas metodologias e protocolos de medidas surgem como alternativas promissoras, sobretudo com a utilização de técnicas analíticas que se complementam, fornecendo informações sobre a composição química elementar e mineralógica das diferentes cores presentes na arte rupestre. As principais técnicas analíticas aqui apresentadas demonstram a importância de se conhecer suas vantagens e limitações para cada tipo de amostra de forma que as pesquisas arqueométricas sejam bem-sucedidas.

Como discutido ao longo do texto, o estudo químico de pigmentos rupestres caminha para o uso exclusivamente de técnicas analíticas de caráter portátil, considerando a possibilidade de análises *in situ*. Nesta perspectiva verifica-se que algumas técnicas como a FRX, LIBS, Raman, DRX possuem equipamentos portáteis e apresentam resultados atraentes sob o ponto de vista da conservação da arte rupestre, uma vez que excluem a coleta de amostra, que de toda maneira, mesmo que minimamente degradada a arte rupestre em estudo. Ao passo que algumas técnicas se consagram nos estudos sobre a arte rupestre, verifica-se o uso de novas instrumentações para o seu estudo como a XANES, LA ICP-MS, Mössbauer, PIXE. Mesmo que algumas não possuam portabilidade, elas demonstram-se atraentes, pois permitem obter informações complementares ou até mesmo inovadoras sobre aspectos relacionados a matéria-prima utilizada para o preparo das tintas pré-históricas.

Trabalhos envolvendo os dados analíticos instrumentais para estudos quimiométricos no contexto das pinturas rupestres ainda são poucos explorados. Ainda assim, acredita-se que a tendência é de que essa temática seja muito explorada em pesquisas futuras. Dessa maneira, espera-se sobretudo a aplicação de ferramentas quimiométricas para a classificação dos pigmentos, objetivando buscar similaridades entre as diferentes matérias-primas utilizadas.

Por fim, espera-se que esta revisão possa ser uma norteadora aos interessados em estudar a química da arte rupestre. Esses vestígios arqueológicos são considerados uma das manifestações mais antigas da presença humana, sendo possível encontrá-los nas mais variadas regiões brasileiras e do mundo. Dessa maneira, as análises químicas por meio de técnicas analíticas não oferecem apenas uma solução alternativa, mas contribuem para a introdução de novas perspectivas e interpretações que endossarão o estudo sobre o passado humano.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado do Piauí pelo auxílio financeiro concedido a Benedito B. Farias Filho (FAPEPI Proc. 033/2019), ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico pelo auxílio financeiro concedido e bolsa de produtividade em pesquisa de Maria Conceição S. M. Lage

(CNPq Proc. 304915/2014-9), à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelas bolsas de mestrado de Danyel Douglas M. de Almeida e Iasmin Maria R. de Sales Vieira e ao Programa de Institucional de Bolsa de Iniciação Científica (PIBIC/CNPq/UFPI) pela bolsa de Wilkins Oliveira de Barros.

REFERÊNCIAS

1. Ciarlo, N. C.; Argüeso, A.; *J. Mari. Arch.* **2019**, *14*, 127. [Crossref]
2. Ramsey, C. B.; *Archaeometry* **2008**, *50*, 249. [Crossref]
3. Bravenec, A. D.; Ward, K. D.; Ward, T. J.; *J. Sep. Sci.* **2018**, *41*, 1489. [Crossref]
4. Tintner, J.; *Ann. N. Y. Acad. Sci.* **2021**, *1493*, 29. [Crossref]
5. Tomassetti, M.; Marini, F.; Bucci, R.; Campanella, L.; *TrAC – Trends Anal. Chem.* **2016**, *79*, 371. [Crossref]
6. Di Turo, F.; *J. Cult. Heritage* **2020**, *43*, 271. [Crossref]
7. Sajo-Bohus, L.; de Antczak, M. M. M.; Greaves, E. D.; Antczak, A.; *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **2005**, *265*, 247. [Crossref]
8. Bigazzi, G.; Ercan, T.; Oddone, M.; Özdoğan, M.; Yeğingil, Z.; *Nucl. Tracks Radiat. Meas.* **1993**, *22*, 757. [Crossref]
9. Vettor, T.; Sautter, V.; Pont, S.; Harivel, C.; Jolivet, L.; Moretti, I.; Moretti, J. C.; *Archaeometry* **2021**, *63*, 907. [Crossref]
10. Verdugo, M. A. N.; Lopez, R. E.; *Arqueol. Iberoam.* **2016**, *29*, 57. [Crossref]
11. Price, T. D.; Burton, J. H.; Bentley, R. A.; *Archaeometry* **2002**, *44*, 117. [Crossref]
12. Carvalho, M. L.; Casaca, C.; Pinheiro, T.; Marques, J. P.; Chevallier, P.; Cunha, A. S.; *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B* **2000**, *168*, 559. [Crossref]
13. Kontopoulos, I.; Sampson, A.; *Mediterr. Archaeol. Archaeom.* **2015**, *15*, 97. [Crossref]
14. Tschetsch, L.; Mussauer, A.; Mauder, M.; Lohrer, J.; Kröger, P.; Mayr, C.; Söllner, F.; Grupe, G.; *Archaeometry* **2020**, *62*, 35. [Crossref]
15. Murcia-Mascarós, S.; *J. Cult. Heritage* **2008**, *9*, e1. [Crossref]
16. Henderson, J.; An, J.; Ma, H.; *Archaeometry* **2018**, *60*, 88. [Crossref]
17. Vandini, M.; Chinni, T.; Fiorentino, S.; Galusková, D.; Kaňková, H.; *Chem. Pap.* **2018**, *72*, 2159. [Crossref]
18. Guerra, M. F.; *Archaeometry* **2008**, *50*, 951. [Crossref]
19. Lauwers, D.; Hutado, A. G.; Tanevska, V.; Moens, L.; Bersani, D.; Vandenabeele, P.; *Spectrochim. Acta, Part A* **2014**, *118*, 294. [Crossref]
20. Lauwers, D.; Brondeel, P. H.; Moens, L.; Vandenabeele, P.; *Philos. Trans. Royal Soc. A* **2016**, *374*, 20160039. [Crossref]
21. Fossati, A. E.; *Mediterr. Archaeol. Archaeom.* **2017**, *17*, 75. [Crossref]
22. Hørrel, S.; Pearce, D. G.; Bertrand, L.; Sandt, C.H.; Menu, M.; *Archaeometry* **2016**, *58*, 182. [Crossref]
23. Macholdt, D. S.; Jochum, K. P.; Al-Amri, A.; Andreae, M. O.; *The Holocene* **2019**, *29*, 1377. [Crossref]
24. Sternberg, R. S.; *Archaeometry* **2008**, *50*, 983. [Crossref]
25. Tudela, D. R. G.; Araujo, A. G. M.; Tatumi, S. H. T.; Mittani, J. C. R.; Munita, C. S.; *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **2020**, *325*, 725. [Crossref]
26. Liritzis, I.; Laskaris, N.; Vafiadou A.; Karapanagiotis I.; Volonakis, P.; Papageorgopoulou, C.; Bratitsi, M.; *Sci. Cult.* **2020**, *6*, 49. [Crossref]
27. Rizzuto, M. A.; *Cadernos do CEOM* **2015**, *28*, 67.
28. Polard, A. M.; *Archaeometry* **2008**, *50*, 191. [Crossref]
29. Thomas, T. R.; Roséna, B. G.; Zahouani, H.; Blunt, L.; El Mansori, M.; *Wear* **2011**, *271*, 553. [Crossref]
30. Asouti, E.; Kabukcu, C.; *Quat. Inter.* **2021**, *593–594*, 1. [Crossref]
31. Ciarlo, N. C.; Argüeso, A.; *J. Mari. Archaeol.* **2019**, *14*, 127. [Crossref]
32. Theocaris, P. S.; Liritzis, I.; Lagios, E.; Sampson, A.; *Surv. Geophys.* **1996**, *17*, 593. [Crossref]
33. Olsen, K. K.; *Int. J. Environ. Stud.* **1992**, *42*, 259. [Crossref]
34. Nigra, B. T.; Faull, K. F.; Barnard, H.; *Anal. Chem.* **2015**, *87*, 3. [Crossref]

35. Madariaga, J. M.; *Anal. Methods*, **2015**, 7, 4848. [Crossref]
36. De Castro, M. D.; Jurado-Lopez, A.; *Talanta* **2019**, 205, 120106. [Crossref]
37. Djindjian, F.; *La préhistoire de la France*, Herman: Paris, 2018.
38. Couraud, C.; Laming-Emperaire, A. In *Les Colorants*; Leroi-Gourhan, A., Allain, J., eds.; Éditions du CNRS: Paris, 1979.
39. Vandenabeele, P.; Donais, M. K.; *Appl. Spectrosc.* **2016**, 70, 27. [Crossref]
40. Domingo, I.; Chieli, A.; *Archaeol. Anthropol. Sci.* **2021**, 13, 196. [Crossref]
41. Celis, D. M.; Contreras, A. B.; Manual de arte rupestre de Cundinamarca (Colombia), ICANH: Bogota, 2004.
42. Lage, M. C. S. M.; *Revista do Patrimônio Histórico e Artístico Nacional*, Iphan: Brasília, 2007.
43. Prous, A.; *Arqueologia Brasileira*, 1ª ed., Editora da Universidade de Brasília: Brasília, 1992.
44. Martin, G.; *Pré-História do Nordeste do Brasil*, 4ª ed., Universitária da UFPE: Recife, 2005.
45. Gomes, H.; Rosina, P.; Oosterbeek, L. Em *Natureza e processamento de Pigmentos de pinturas rupestres*; Dinis, P. A., Gomes, A., Monteiro Rodrigues, S., eds.; Associação Portuguesa para o Estudo do Quaternário: Coimbra, 2014.
46. Larocca F.; *Actas del XX Congreso Nazionale di speleologia*, Inglesias: Italia, 2008.
47. Burgio L.; Clark, R. J. H.; *Spectrochim. Acta, Part A* **2001**, 57, 1491. [Crossref]
48. Yamanaka, H. T.; Barbosa, F. S.; Bettol, N. L. A.; Tamdjian, R. M. M.; Fazenda, J.; Bonfim, G.; Furlameti, F.; Silva, L. E. O.; Martins, J.; Sicolin, C.; Beger, R.; *Tintas e Vernizes*, Governo do Estado de São Paulo: São Paulo, 2006.
49. Mello, V. M.; Saurez, P. A. Z.; *Rev. Virtual Quim.* **2012**, 4, 2. [Crossref]
50. Vandenabeele, P.; Wehling, B.; Moens, L.; Edwards, H.; Reu, M.; de van Hooydonk, G.; *Anal. Chim. Acta* **2000**, 407, 261. [Crossref]
51. Popelka-Filcoff, R. S.; Zipkin, A. M.; *J. Archaeol. Sci.* **2022**, 137, 105530. [Crossref]
52. Casqueira, R. G.; Santos, S. F.; *Pigmentos Inorgânicos: propriedades, métodos de síntese e aplicações*, CETEM/MCT: Rio de Janeiro, 2008.
53. Dana, J. D.; *Manual de Mineralogia*. Editora LTC: Rio de Janeiro, 1978.
54. Thomas, S.; *Tese de doutorado*, Universidade de Liverpool, Inglaterra, 2000
55. Furukawa, S.; Masui, T.; Imanaka, N.; *J. Alloys Compd.* **2006**, 418, 255. [Crossref]
56. Kurniawan, R.; Kadja, G. T. M.; Setiawan, P.; Burhan, B.; Oktaviana, A. A.; Hakim, B.; Aubert, M.; Brumm, A.; Ismunandar; *Microchem. J.* **2019**, 146, 227. [Crossref]
57. Iriarte, M.; Hernanz, A.; Gavira-Vallejo, J. M.; de Buruaga, A. S.; Martín, S.; *Microchem. J.* **2018**, 137, 250. [Crossref]
58. Iriarte, M.; Hernanz, A.; Gavira-Vallejo, J. M.; Alcolea-González, J.; de Balbín-Behrmann, R.; *J. Archaeol. Sci. Rep.* **2017**, 14, 454. [Crossref]
59. Rosina, P.; Gomes, H.; Collado, H.; Nicoli, M.; Volpe, L.; Vaccaro, C.; *Opt. Laser Technol.* **2018**, 102, 274. [Crossref]
60. Aldazabal, V.; Reinoso, M.; Custo, G.; Cerchetti, L.; Halac, E. B.; Polla, G.; Freire, E.; *Lat. Am. Antiq.* **2019**, 30, 127. [Crossref]
61. Morillas, H.; Maguregui, M.; Bastante, J.; Huallparimachi, G.; Marcaida, I.; García-Florentino, C.; Astete, F.; Madariaga, J. M.; *Microchem. J.* **2018**, 137, 422. [Crossref]
62. Oliveira, C.; Bettencourt, A. M. S.; Araújo, A.; Gonçalves, L.; Kuźniarska-Biernacka, I.; Costa, A. L.; *Archaeometry* **2017**, 59, 1065. [Crossref]
63. Huntley, J.; Aubert, M.; Ross, J.; Brand, H. E. A.; Morwood, M. J.; *Archaeometry* **2015**, 57, 77. [Crossref]
64. Rampazzi, L.; Campo, L.; Cariati, F.; Tanda, G.; Colombini, M. P.; *Archaeometry* **2007**, 49, 559. [Crossref]
65. Cavalcante, L. C. D.; Fabris, J. D.; Lage, M. C. S. M.; *J. Archaeol. Sci. Rep.* **2018**, 18, 798. [Crossref]
66. Da Silva, H. K. S. B.; Cavalcante, L. C. D.; Fabris, J. D.; *Clio* 2019, 34, 126. [Crossref]
67. Iordanidis, A.; Garcia-Guinea, J.; *Mediterr. Archaeol. Archaeom.* **2011**, 11, 85.
68. Gomes, H.; Rosina, P.; Holakooei, P.; Solomon, T.; Vaccaro, C.; *J. Archaeol. Sci.* **2013**, 40, 4073. [Crossref]
69. Rosina, P.; Oosterbeek, L.; Martins, C. P.; Gomes, H.; *Azania* **2018**, 53, 83. [Crossref]
70. Smith, D. C.; Bouchard, M.; Lorblanchet, M.; *J. Raman Spectrosc.* **1999**, 30, 347. [Crossref]
71. Hernanz, A.; Chang, J.; Iriarte, M.; Gavira-Vallejo, J. M.; de Balbín-Behrmann, R.; Bueno-Ramírez, P.; Maroto-Valiente, A.; *Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process.* **2016**, 122, 699. [Crossref]
72. Barnett, J. R.; Miller, S.; Pearce, E.; *Opt. Laser Technol.* **2006**, 38, 445. [Crossref]
73. Bonneau, A.; Staff, R. A.; Higham, T.; Brock, F.; Pearce, D. G.; Mitchell, P. J.; *Radiocarbon* **2017**, 59, 659. [Crossref]
74. Armitage, R. A.; Arrazcaeta, R.; Torres, S.; Baker, S. M.; Fraser, D.; *Archaeometry* **2020**, 63, 12639. [Crossref]
75. Pecchioni, E.; Ricci, M.; Vaselli, O.; Lofrumento, C.; Levchenko, V.; Giamello, M.; Scala, A.; Williams, A.; Turchetta, B.; *Microchem. J.* **2019**, 144, 329. [Crossref]
76. <https://www.icomos.org/charters/charters.pdf>, acessada em julho 2022.
77. Pollard, M.; Heron, C.; *Archaeological Chemistry*, 2ª ed., RSC Publishing: Cambridge, 2008.
78. Hou, X.; He, Y.; Jones, B. T.; *Appl. Spectrosc. Rev.* **2004**, 39, 1. [Crossref]
79. Oriolo, S.; Ozán, I. L.; Schmidt, B. C.; Charlin, J. E.; Manzi, L. M.; Techmer, K.; *J. South Am. Earth Sci.* **2019**, 96, 102376. [Crossref]
80. Tansem, K.; Storemyr, P.; *Geoarchaeology* **2021**, 36, 314. [Crossref]
81. Rifkin, R. F.; Prinsloo, L. C.; Dayet, L.; Haaland, M. M.; Henshilwood, C. S.; Diz, E. L.; Moyo, S.; Vogelsang, R.; Kambombo, F.; *J. Archaeol. Sci. Rep.* **2016**, 5, 336. [Crossref]
82. Newman, B.; Loendorf, L.; *Plains Anthropol.* **2005**, 50, 277. [Crossref]
83. Carbonera, M.; Appoloni, C. R.; Santos, G. H.; *Rev. Mus. Arq. Etnol.* **2017**, 28, 133. [Crossref]
84. Nuevo, M. J.; Sánchez, A. M.; Oliveira, C.; Oliveira, J.; *X Ray Spectrom.* **2012**, 41, 1. [Crossref]
85. Sanoit, J.; Cambellan, D.; Plassard, F.; *ArchéoSciences* **2005**, 29, 61. [Crossref]
86. Mauran, G.; Lebon, M.; Détroit, F.; Caron, B.; Nankela, A.; Pleurdeau, D.; Bahain, J.; *Archaeol. Anthropol. Sci.* **2019**, 11, 4123. [Crossref]
87. Sepúlveda, M.; Gutierrez, S.; Carcano, J.; Oyadener, A.; Valenzuela, D.; Monti, I.; Santoro, C. M.; *J. Chil. Chem. Soc.* **2015**, 60, 2822. [Crossref]
88. Huntley, J.; Aubert, M.; Ross, J.; Brand, H. E. A.; Morwood, M. J.; *Archaeometry* **2013**, 57, 77. [Crossref]
89. Beck, L.; Rousselière, H.; Castaing, J.; Duran, A.; Lebon, M.; Moignard, B.; Plassard, F.; *Talanta* **2014**, 129, 459. [Crossref]
90. Chanteraud, C.; Chalmin, E.; Lebon, M.; Salomon, H.; Jacq, K.; Noûs, C.; Delannoy, J.; Monney, J.; *J. Archaeol. Sci. Rep.* **2021**, 37, 102898. [Crossref]
91. Bonizzoni, L.; *J. Phys.: Conf. Ser.* **2015**, 630, 012001. [Crossref]
92. Pasquini, C.; Cortez, J.; Silva, L. M. C.; Gonzaga, F. B.; *J. Braz. Chem. Soc.* **2007**, 18, 463. [Crossref]
93. Song, K.; Lee, Y.; Sneddon, J.; *Appl. Spectrosc. Rev.* **1997**, 32, 183. [Crossref]
94. Cremers, D. A.; Chinni, R. C.; *Appl. Spectrosc. Rev.* **2009**, 44, 457. [Crossref]
95. Giakoumaki, A.; Melessanaki, K.; Anglos, D.; *Anal. Bioanal. Chem.* **2007**, 387, 749. [Crossref]
96. Anglos, D.; *Phys. Sci. Rev.* **2019**, 4, 7. [Crossref]

97. Khedra, A.; Sadek, H.; Nassef, O. A.; Abdelhamid, M.; Harith, M. A.; *J. Cult. Heritage* **2019**, *40*, 25. [Crossref]
98. Detalle, V.; Glorieux, Q.; Bruder, R.; L'Hermite, D.; Semerok, A.; *L'Act. Chim.* **2007**, *312-313*, 98.
99. Galiova, M.; Fortes, F. J.; Novotny, K.; Malina, R.; Prokes, L.; Hrdlicka, A.; Vaculovic, T.; Fisakova, M. N.; Svoboda, J.; Kanicky, V.; Laserna, J. J.; *Appl. Opt.* **2010**, *49*, C191-C199. [Crossref]
100. Genç Oztoprak, B.; Sinmaz, M. A.; Tülek, F.; *Appl. Phys. A* **2016**, *122*, 557. [Crossref]
101. Brysbaert, A.; Melessanaki, K.; Anglos, D.; *J. Archaeol. Sci.* **2006**, *33*, 1095. [Crossref]
102. Borba, F. S. L.; Cortez, J.; Asfora, V. K.; Pasquini, C.; Pimentel, M. F.; Pessis, A.; Khoury, H. L.; *J. Braz. Chem. Soc.* **2012**, *23*, 958. [Crossref]
103. Borgia, I.; Burgio, L. M. F.; Corsic, M.; Fantoni, R.; Pallesch, V.; Salvetti, A.; Squarcialupi, M. C.; Tognoni, E.; *J. Cult. Heritage* **2000**, *1 Suppl. 1*, S281-S286. [Crossref]
104. Pérez-Diez, S.; Fernández-Menéndez, L. J.; Veneranda, M.; Morillas, H.; Prieto-Taboada, N.; Vallejuelo, S. F.; Bordel, N.; Martellone, A.; De Nigris, B.; Osanna, M.; Madariaga, J. M.; Maguregui, M.; *Anal. Chim. Acta* **2021**, *1168*, 338565. [Crossref]
105. Artioli, G.; *Scientific Methods and Cultural Heritage*, Oxford University Press: New York, 2010.
106. Lopez-Montalvo, E.; Villaverde, V.; Roldán, C.; Murcia, S.; Badal, E.; *J. Archaeol. Sci.* **2014**, *52*, 535. [Crossref]
107. Tomasini, E.; Siracusano, G.; Maier, M. S.; *Microchem. J.* **2012**, *102*, 28. [Crossref]
108. Cornell, R. M.; Schwertmann, U.; *The iron oxides: structure, properties, reactions, occurrences and uses*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Weinheim, 2003.
109. Pomiès, M. P.; Menu, M.; Vignaud, C.; *Archaeometry* **1999**, *41*, 275. [Crossref]
110. Pomiès, M. P.; Menu, M.; Vignaud, C.; *J. Eur. Cer. Soc.* **1999**, *19*, 1609. [Crossref]
111. Gallinaro, M.; Zerboni, A.; *Quat. Inter.* **2021**, *572*, 41. [Crossref]
112. Gheco, L.; Tascon, M.; Etcheberry, E. A.; Quesada, M.; Marte, F.; *Herit. Sci.* **2020**, *8*, 60. [Crossref]
113. Gheco, L.; Tascon, M.; Gastaldi, M.; Etcheberry, E. A.; Pereda, S.; Mastrangelo, N.; Quesada, M.; Marte, F.; *Archaeol. Anthropol. Sci.* **2019**, *11*, 5037. [Crossref]
114. López-Montalvo, E.; Roldán, C.; Badal, E.; Murcia-Mascarós, S.; Villaverde, V.; *PLoS One* **2017**, *16*, 1. [Crossref]
115. Hinrichs, R.; Vasconcellos, M. A. Z. Em *Técnicas instrumentais não destrutivas aplicadas a gemas do Rio Grande do Sul*; Hinrichs, R., eds.; IGEO/UFRGS: Porto Alegre, 2014, cap. 7.
116. Moore, E.; *Fourier Transform Infrared Spectroscopy: Methods, Analysis and Research Insights*, Nova Science Publishers: New York, 2016.
117. Beasley, M. M.; Bartelink, E. J.; Taylor, L.; Miller, R. M.; *J. Archaeol. Sci.* **2014**, *46*, 16. [Crossref]
118. King, C. L.; Tayles, N.; Gordon, K. C.; *J. Archaeol. Sci.* **2011**, *38*, 2222. [Crossref]
119. Wright, L. E.; Schwarcz, H. P.; *J. Archaeol. Sci.* **1996**, *23*, 933. [Crossref]
120. Darchuka, L.; Tsybrii, Z.; Worobiec, A.; Vázquez, C.; Palacios, O. M.; Stefaniaka, E. A.; Rotondo, G. G.; Sizov, F.; Van Grieken, R.; *Spectrochim. Acta, Part A* **2010**, *75*, 1398. [Crossref]
121. Nurdinia, N.; Maryantia, E.; Ilmi, M. M.; Setiawan, P.; Saiyasombat, C.; Kadja, G. T. M.; Ismunandar; *J. Archaeol. Sci. Rep.* **2020**, *31*, 102345. [Crossref]
122. dos Santos, L. M.; de Oliveira, F. M.; Farias Filho, B. B.; Fontes, L. M.; Lage, M. C. S. M.; da Silva, H. K. S. B.; Cavalcante, L. C. D.; Fabris, J. D.; *J. Archaeol. Sci. Rep.* **2018**, *18*, 792. [Crossref]
123. Roldán, C.; Villaverde, V.; Ródenas, I.; Novelli, F.; Murcia, S.; *J. Archaeol. Sci.* **2013**, *40*, 744. [Crossref]
124. Sotiropoulou, S.; Papiiaka, Z. E.; Vaccari, L.; *Microchem. J.* **2016**, *124*, 559. [Crossref]
125. Garcês, S.; Gomes, H.; Haddab, L.; Cura, P.; Rosina, P.; *Rock Art Research* **2019**, *36*, 182. [Crossref]
126. Gurin, C.; Mazzuca, M.; Otero, J. G.; Maier, M. S.; *Archaeol. Anthropol. Sci.* **2021**, *13*, 54. [Crossref]
127. Dhameincourt, P.; Wallart, F.; Leclercq, M.; Nguyen, A. T.; Landon, D. O.; *Anal. Chem.* **1979**, *51*, 414A. [Crossref]
128. Edwards, H. G. M.; Vandenabeele, P.; *Analytical Archaeometry*, RSC Publishing: Cambridge, 2012.
129. Bersani, D.; Lottici, P. P.; *J. Raman Spectrosc.* **2016**, *47*, 499. [Crossref]
130. Vandenabeele, P.; Edwards, H. G. M.; Moens, L.; *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 675. [Crossref]
131. Alves, M. J.; de Barros, W. O.; Lopes, B. D.; Farias Filho, B. B.; de Sousa, C. A.; dos Santos, F. E. P.; Freitas, A.; Lage, M. C. S. M.; *Arqueol. Iberoam.* **2019**, *44*, 10. [Crossref]
132. Defrasne, C.; Chalmin, E.; Bellot-Gurlet, L.; Thirault, E.; André, G.; *Archaeol. Anthropol. Sci.* **2019**, *11*, 6065. [Crossref]
133. Lebon, M.; Gallet, X.; Bondetti, M.; Pont, S.; Mauran, G.; Walter, P.; Bellot-Gurlet, L.; Puaud, S.; Zazzo, A.; Forestier, H.; Auetrakulvit, P.; Zeitoun, V.; *J. Archaeol. Sci. Rep.* **2019**, *26*, 101855. [Crossref]
134. Brook, G. A.; Franco, N. V.; Cherkinsky, A.; Acevedo, A.; Fiore, D.; Pope, T. R.; Weimar III, R. D.; Neher, G.; Evans, H. A.; Salguero, T. T.; *J. Archaeol. Sci. Rep.* **2018**, *21*, 47. [Crossref]
135. Rosina, P.; Gomes, H.; Collado, H.; Nicoli, M.; Volpe, L.; Vaccaro, C.; *Opt. Laser Technol.* **2018**, *102*, 274. [Crossref]
136. Bersani, B.; Loticci, P. P.; *J. Raman Spectrosc.* **2016**, *47*, 499. [Crossref]
137. Domingo, I.; Chieli, A.; *Archaeol. Anthropol. Sci.* **2021**, *13*, 196. [Crossref]
138. Rousaki, A.; Vargas, E.; Vázquez, C.; Aldaz, V.; Bellelli, C.; Calatayud, M. C.; Hajduk, A.; Palacios, O.; Moens, L.; Vandenabeele, P.; *TrAC – Trends Anal. Chem.* **2018**, *105*, 338. [Crossref]
139. Smith, G. D.; Clark, R. J. H.; *J. Archaeol. Sci.* **2004**, *31*, 1137. [Crossref]
140. Hamdan, M. A.; Lucarini, G.; Tomassetti, M. C.; Mutri, G.; Salama, W.; Hassan, S. M.; Barich, B. E.; *Afr. Archaeol. Rev.* **2021**, *38*, 25. [Crossref]
141. Mondragón, M. A.; Hernández-Padrón, G.; Solís, C.; del Real, A.; Trespalacios-Quijano, R.; Jiménez-Mu, C.; Viramontes-Anzures, C.; *J. Archaeol. Sci. Rep.* **2019**, *26*, 101912. [Crossref]
142. de Faria, D. L. A.; Silva, V. S.; de Oliveira, M. T.; *J. Raman Spectrosc.* **1997**, *28*, 873. [Crossref]
143. Wojcieszak, M.; Wadley, L.; *Herit. Sci.* **2019**, *7*, 24. [Crossref]
144. Tascon, M.; Mastrangelo, N.; Gheco, L.; Gastaldi, M.; Quesada, M.; Marte, F.; *Microchem. J.* **2016**, *129*, 297. [Crossref]
145. de Faria, D. L. A.; Lopes, F. N.; *Vib. Spectrosc.* **2007**, *45*, 117. [Crossref]
146. Sepúlveda, M.; Gutiérrez, S.; Vallette, M. C.; Standen, V. G.; Arriaza, B. T.; Cárcamo-Veja, J. J.; *Herit. Sci.* **2015**, *3*, 32. [Crossref]
147. Ozán, I. L.; Oriolo, S.; Castro, M. A.; Latorre, A.; *J. Raman Spectrosc.* **2020**, *51*, 2272. [Crossref]
148. Rousaki, A.; Bellelli, C.; Calatayud, M. C.; Vargas, E.; Hajduk, A.; Palacios, O.; Vázquez, C.; Moens, L.; Vandenabeele, P.; *J. Raman Spectrosc.* **2021**, *1*. [Crossref]
149. Rousaki, A.; Vázquez, C.; Aldazábal, V.; Bellelli, C.; Calatayud, M. C.; Hajduk, A.; Vargas, E.; Palacios, O.; Vandenabeele, P.; Moens, L.; *J. Raman Spectrosc.* **2017**, *48*, 1459. [Crossref]
150. Aramendia, J.; de Vallejuelo, S. F.; Maguregui, M.; Martínez-Arkarazo, I.; Giakoumaki, A.; Martí, A. P.; Madariaga, J. M.; Ruiz, J. F.; *Anal. Bioanal. Chem.* **2020**, *412*, 8155. [Crossref]
151. Beck, L.; Genty, D.; Lahlil, S.; Lebon, M.; Tereygeol, F.; Vignaud, C.; Reiche, I.; Lambert, E.; Valladas, H.; Kaltnecker, E.; Plassard, F.; Menu, M.; Paillet, P.; *Radiocarbon* **2013**, *55*, 436. [Crossref]
152. Vandenabeele, P.; Edwards, H. G. M.; Jehlička, J.; *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 2628. [Crossref]

153. Lahlil, S.; Lebon, M.; Beck, L.; Rousselière, H.; Vignaud, C.; Reiche, I.; Menu, M.; Paillet, P.; Plassard, F.; *J. Raman Spectrosc.* **2012**, *43*, 1637. [Crossref]
154. Tomasini, E.; Basile, M.; Ratto, N.; Maier, M.; *Bol. Mus. Chil. Arte Precolomb.* **2012**, *17*, 27. [Crossref]
155. de Faria, D. L. A.; Lopes, F. N.; Souza, L. A. C.; Branco, H. D. O. C.; *Quim. Nova* **2011**, *34*, 1358.
156. Artioli, G.; *Rend. Fis. Acc. Lincei* **2013**, *24*, 55. [Crossref]
157. Pozo-Antonio, J. S.; Rey, B.; C.; Bacelar, L. A.; Barreiro, P.; *Minerals* **2021**, *11*, 551. [Crossref]
158. Massaferro, G. I.; Arrigoni, G. I.; Boschín, M. T.; Fernández, M. M.; Crivelli, E. A.; Cordero, J. A.; *Bol. Mus. Chil. Arte Precolomb.* **2012**, *17*, 117.
159. Arocena, J. M.; Hall, K.; Meiklejohn, I.; *Geoarchaeology* **2008**, *23*, 293. [Crossref]
160. Huntley, J.; Wallis, L. A.; Stephenson, B.; Corporation, K. N. A.; Davis, A.; *Quat. Int.* **2021**, *572*, 52. [Crossref]
161. Mualliful Ilmi, M.; Nurdini, N.; Maryanti, E.; Saiyasombat, C.; Setiawan, P.; Kadja, G. T. M.; Ismunandar; *Microchem. J.* **2020**, *155*, 104738. [Crossref]
162. Greena, H.; Gleadowa, A.; Fincha, D.; Hergta, J.; Ouzaman, S.; *J. Archaeol. Sci. Rep.* **2017**, *14*, 340. [Crossref]
163. Pomies, M. P.; Morin, G.; Vignaud, C.; *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **1998**, *35*, 9. [Crossref]
164. Marinangeli, L.; Pompilio, L.; Baliva, A.; *Rend. Fis. Acc. Lincei* **2015**, *26*, 529. [Crossref]
165. Alves, T. L.; de Brito, M. A. M. L.; Lage, M. C. S. M.; Cavalcante, L. C. D.; Fabris, J. D.; *Quim. Nova* **2011**, *34*, 181.
166. Floresta, D. L.; Fagundes, M.; Fabris, J. D.; *Hyperfine Interact.* **2015**, *232*, 29. [Crossref]
167. Beovide, L.; Malán, M.; Vallvé, E.; Trujillo, A.; Mejía, M.; Pardo, H.; Faccio, R.; Mombrú, A.; Pistón, M.; *Chungara Rev. Antropol. Chil.* **2015**, *47*, 1.
168. Cavalcante, L. C. D.; Ferraro, L.; Hugon, P.; Lage, M. C. S. M.; Fabris, J. D.; *Hyperfine Interact.* **2017**, *238*, 58. [Crossref]
169. Cavalcante, L. C. D.; da Silva, H. K. S. B.; Fabris, J. D.; Ardisson, J. D.; *Hyperfine Interact.* **2017**, *238*, 22. [Crossref]
170. Cavalcante, L. C. D.; Fabris, J. D.; Lage, M. C. S. M.; *J. Archaeol. Sci. Rep.* **2018**, *18*, 798. [Crossref]
171. Lage, M. C. S. M.; Cavalcante, L. C. D.; Klingelhöfer, G.; Fabris, J. D.; *Hyperfine Interact.* **2016**, *237*, 49. [Crossref]
172. Resano, M.; Garcia-Ruiz, E.; Vanhaecke, F.; *Mass Spectrom. Rev.* **2010**, *29*, 55. [Crossref]
173. Giussani, B.; Monticelli, D.; Rampazzi, L.; *Anal. Chim. Acta* **2009**, *635*, 6. [Crossref]
174. Scadding, R.; Winton, V.; Brown, V.; *J. Archaeol. Sci.* **2015**, *54*, 300. [Crossref]
175. Bu, K.; Cizdziel, J. V.; Russ, J.; *Archaeometry* **2013**, *55*, 1088. [Crossref]
176. Zipkin, A. M.; Ambrose, S. H.; Hanchar, J. M.; Piccoli, P. M.; Brooks, A. S.; Anthony, E. Y.; *Quat. Inter.* **2017**, *430*, 42. [Crossref]
177. Mauran, G.; Caron, B.; Déroît, F.; Nankela, A.; Bahain, J.; Pleurdeau, D.; Lebon, M.; *J. Archaeol. Sci. Rep.* **2021**, *35*, 102757. [Crossref]
178. Zoppi, A.; Signorini, G. F.; Lucarelli, F.; Bachechi, L.; *J. Cult. Heritage* **2002**, *3*, 299. [Crossref]
179. Chadeaux, C.; Vignaud, C.; Menu, M.; Reiche, I.; *Archaeometry* **2008**, *50*, 516. [Crossref]
180. Beck, L.; Lebon, M.; Pichon, L.; Menu, M.; Chiotti, L.; Nespolet, R.; Paillet, P.; *X-Ray Spectrom.* **2011**, *40*, 219. [Crossref]
181. Lebon, M.; Pichon, L.; Beck, L.; *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B* **2018**, *417*, 91. [Crossref]
182. Cabaret, D.; Bordage, A.; Juhin A.; Arfaoui M.; Gaudry, E.; *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, *12*, 5619. [Crossref]
183. Chalmin, E.; Vignaud, C.; Farges, F.; Menu, M.; *Phase Transit.* **2008**, *81*, 179. [Crossref]
184. Gay, M.; Alfeld, M.; Menu, M.; Laval, E.; Arias, P.; Ontañon, R.; Reiche, I.; *J. Anal. At. Spectrom.* **2015**, *30*, 767. [Crossref]
185. Farges, F.; Chalmin, E.; Vignaud, C.; Pallot-Frossard, I.; Susini, J.; Bargar, J.; Brown Jr., G. E.; M. Menu, M.; *Phys. Scr.* **2005**, *T115*, 885. [Crossref]