

ORGANIZADORA

Águeda Vilhena Vialou



Pré-história do Mato Grosso



Volume 1

SANTA ELINA

Análise Não Destrutiva por Microscopia Raman dos Pigmentos nas Pinturas Parietais

David C. Smith

Michel Bouchard*

Introdução

A Microscopia Raman (MR) é cada vez mais aplicada, com resultados fecundos, na análise físico-química *não destrutiva* de geomateriais (Smith, 1987) ou biomateriais provenientes de objetos de valor de interesse gemológico ou arqueológico, como jóias, pedras, cerâmicas, vitrais, metais corroídos, resinas, tecidos (Pinet *et al.*, 1992; Smith, 1999; Smith & Gendron, 1997; Smith & Edwards, 1998; Bouchard & Smith, 2000; Smith & Bouchard, 2000), sobretudo pigmentos, sejam eles inorgânicos, orgânicos ou em mistura, sejam eles pré-históricos, históricos ou contemporâneos (Smith & Barbet, 1999; Smith, 2000). Assim, a primeira pesquisa que visa determinar a composição mineralógica de pinturas parietais pré-históricas foi realizada em diferentes cavernas do Quercy, na França (Bouchard, 1998; Smith *et al.*, 1999a), e seguido por outros estudos sobre arte rupestre nos Alpes franceses e na “Rock Art” no Texas, Estados Unidos (Smith *et al.*, 1999b).

Decidimos empregar a técnica MR à arte rupestre de uma outra região do mundo pré-histórico: o Brasil. Assim, o estudo preliminar aqui descrito visa identificar os diferentes pigmentos que entraram em jogo no momento da aplicação da cor pelo Homem pré-histórico em algumas pinturas do sítio de Santa Elina no Estado do Mato Grosso (Vialou & Vialou, 1988-1989; Vilhena Vialou *et al.*, 1996). Como essas aplicações foram feitas, ou com um bastão, ou com pigmentos em pó, nós nos ocuparemos de constituições mineralógicas e de misturas muito diferentes, conforme os casos.

O projeto atual precisou de algumas microrretiradas, invisíveis a olho nu (embora o objeto dos futuros estudos seja a análise *sem retirada*), *in situ* com ajuda de fibras ópticas da Microsonda Raman Móvel (MRM) (Smith, 1999).

As análises químicas que provam a presença de óxidos/hidróxidos de ferro ou manganês, ou do carbono amorfo, nas pinturas parietais pré-históricas são bastante comuns e foram obtidas por diversos métodos químicos destrutivos. Porém elas apresentam, em geral, o grande defeito de não distinguir a espécie mineral exata do pigmento (isto é, fornecer sua estrutura cristalina e sua composição química), ao passo que o MR fornece *simultaneamente* esses dois dados essenciais.

* Pesquisadores do Laboratoire de Minéralogie, Muséum National d'Histoire Naturelle, Paris, França.

Após a descrição, feita por Vialou *et al.* (1988-1989), das pinturas parietais pré-históricas de Santa Elina, Vilhena Vialou *et al.* (1996) apresentaram um estudo de algumas microrretiradas que compreendem as análises por fluorescência-x segundo um sistema EDS instalado em um Microscópio por Varredura Eletrônica. Esse estudo demonstrou claramente a presença abundante de ferro em várias microescamas de pigmento, mas este elemento químico era acompanhado, em proporções muito variáveis, dos seguintes elementos: Na, Mg, Al, Si, P, S, K e Ca (em ordem de número atômico). Esses dados, por certo muito interessantes, levam, porém, a um grande número de hipóteses quanto à composição mineralógica real, porque não há ainda dados disponíveis sobre a estrutura cristalina de nenhuma dessas fases. Além do mais, se é muito provável que o pigmento seja de fato a hematita {alfa- Fe_2O_3 }, existe uma grande variedade de outras espécies minerais que só contém o ferro acompanhado por H, C ou O (que em geral não são determináveis por EDS), de forma que a sua análise só mostraria o ferro. É conveniente, assim, tentar precisar se se trata de hematita, ou de outra fase, como gama- Fe_2O_3 (maghemita), um oxí-hidróxido de ferro (proto-hematita, hidróxi-hematita, goethita {alfa- FeOOH }, lepidocrocita {gama- FeOOH }, ferri-hydrita, bernalita...) ou até mesmo um carbonato como FeCO_3 (siderita).

Com esse objetivo levamos as mesmas microescamas coletadas por Vialou *et al.* (1996) para uma rápida experiência em MR. Somente os primeiros dados obtidos são mencionados aqui, porque alguns pontos necessitam de uma outra série de medidas em MR. Realmente essas microescamas examinadas a *laser* dão lugar a uma forte fluorescência (um fundo contínuo e intenso) que dificulta a observação do sinal Raman (uma série de *bandas* intensas, mas estreitas). A origem dessa fluorescência, em geral, é difícil de estabelecer, porque ela pode vir de um ou de vários fenômenos muito diferentes, como uma imperfeição cristalinizada dos microcristais ou, mais provavelmente, das microfases acompanhantes, por exemplo, de uma poluição, porque as microescamas não tinham sido limpas.

Generalidades

A Microscopia Raman (MR) é um método de análise relativamente recente, apesar de o princípio do “Efeito Raman” ter sido descoberto em 1928 pelo físico indiano do mesmo nome: professor C. V. Raman.

Baseada no fenômeno das vibrações das ligações entre os átomos, e mais especialmente na resposta dessas ligações a uma excitação luminosa, a MR fornece um espectro único característico de cada material. O princípio da identificação de um espectro obtido consiste então em comparar a impressão espectral de um material desconhecido com a de amostras “padrões”, com a condição de dispor de um banco de dados assaz enriquecido. Salienta-se que a comparação dos espectros abrange essencialmente as *posições* em número de onda (recíproca do comprimento de onda) das bandas (picos) Raman (eixo horizontal), porque a *intensidade* de cada banda (eixo vertical) depende de muitos fatores, como a orientação do cristal sob a polarização do *laser*, que é independente da estrutura cristalina e da composição química da espécie.

Esse método apresenta muitas vantagens: é, inicialmente, não destrutivo; permite também fazer as análises *in situ* transportando o aparelho analítico até o objeto arqueológico no sítio ou em um museu; não requer nenhuma preparação antes de análise (quebra, serragem, raspagem, polimento, *dragagem*, instalação etc.); é, portanto, ideal para o estudo de todo objeto valioso e em especial dos objetos arqueológicos. Além disso, só requer uma pequena quantidade de amostra; pode-se visar a um só cristal micrométrico e determinar sua natureza mineralógica. Ele permite estudar também os ambientes não cristalizados tais como vidro, líquidos, gases ou matérias orgânicas; e pode ainda analisar os materiais sob água, vidro ou mineral transparente (ver a bibliografia mencionada no primeiro parágrafo deste capítulo).

Aparelhagem

O equipamento usado consiste em uma Microsonda Raman DILOR XY'. Após uma calibragem do aparelho por

diamante (banda em $1332 \pm 1 \text{ cm}^{-1}$), as amostras foram diretamente colocadas sob o feixe de *laser* excitador, na plataforma giratória do microscópio. Assim, a distribuição dos grãos pôde ser adequadamente examinada sob várias ampliações da objetiva para escolher os cristais individuais a analisar.

As condições operacionais utilizadas foram as seguintes: um *laser* vermelho He/Ne a 632,8 nm de comprimento de onda; uma potência de 30 mW na fonte do *laser* (consideravelmente reduzido por diferentes filtros e espelhos); objetivas de x10, x50 ou x100; a largura das frestas do espectrômetro fixada em 300 μm ; um detector CCD multi-canal; tempos de análise de 50 a 200 s e acumulações de 2 a 10 vezes. Um *laser* verde de Ar^+ com uma banda estimuladora a 514,5 nm às vezes é utilizado com potências reduzidas para não danificar a amostra.

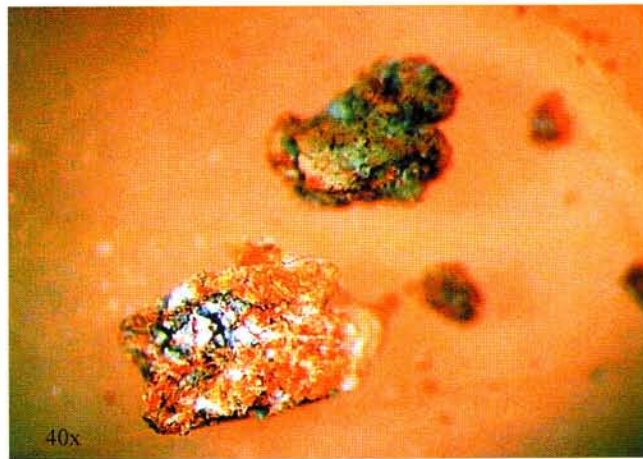
A precisão instrumental é de $\sim \pm 1 \text{ cm}^{-1}$ para uma exatidão de $\sim \pm 3 \text{ cm}^{-1}$. Os espectros apresentados aqui foram tratados por uma ligeira correção da linha de base e por uma uniformização para melhor observar as bandas Raman.

Resultados

A maioria dos espectros registrados dos cristais de Santa Elina mostrou infelizmente uma fluorescência que aumenta

a linha de base e esconde parcial ou completamente as bandas do espectro Raman. Esse fenômeno é bastante corrente e às vezes deve-se a uma má cristalização dos cristais, mas também a poluições diversas como graxas, sais e poeiras. O problema pode ser atenuado por diferentes meios (ex.: limpar a amostra; prolongar o tempo de contagem; colocar a amostra em água; introduzir um filtro espacial; mudar o comprimento de onda do *laser* excitante; empregar um *laser* pulsante), mas não foi possível no tempo disponível para essa primeira exploração analítica dos pigmentos de Santa Elina. Recordemos que os microfragmentos não sofreram nenhuma preparação, nem mesmo uma limpeza, e nós os analisamos *in situ* ainda em seus tubos plásticos de arrumação (Figs. 1a e 1b); com efeito, colocando os microfragmentos na tampa e esta última sob a objetiva do microscópio, não foi necessário tirar os microfragmentos para efetuar a análise. O problema da fluorescência é semelhante ao dos resultados obtidos na "Rock Art" no Texas (Smith *et al.*, 1999b), mas os espectros adquiridos em amostras semelhantes do Quercy e do Mont Bego na França mostraram pouco esse problema (Bouchard, 1998, 2001; Smith *et al.*, 1999a).

Para cada análise, escolheu-se, opticamente, um só cristal ou uma concentração cristalina. No caso das misturas, e considerando que a maioria dos grãos está em inter-



FIGURAS 1A E 1B. Fotografia dos microfragmentos da amostra n. 16 de Santa Elina feita por microscópio estereoscópico com um aparelho fotonômico adaptado. Os microfragmentos estão na tampa (cerca de 1 cm na dimensão máxima) no plástico do pequeno tubo de armazenamento (que possui, ele mesmo, uma coloração avermelhada); eles são de diâmetros submilimétricos até a alguns micrômetros. A análise com a Microsonda Raman é efetuada focalizando o laser excitante em um só cristal ou em um só conjunto cristalino micrométrico, escolhidos por uma ampliação de x500 a x1000, sem tirar os microfragmentos da tampa.

crescimento com outros grãos menores e com frequência invisíveis, o resultado é um espectro composto ou cada banda Raman de cada espécie presente se sobrepõe; não se têm, portanto, deslocamentos em número de onda. Para a mesma espécie, as intensidades são muito variáveis para cada banda, mas ainda mais fraca para as espécies em proporção secundária.

Os pontos de impacto escolhidos eram um ou outro dos pigmentos avermelhados (vermelho-alaranjado; vermelho-tênuo, vivo ou escuro; vermelho-violáceo), ou os cristais não coloridos ou pouco coloridos (branco, cinza, bege, marrom...), que são os diluentes para refrear a cor (comumente a calcita, o gesso ou o quartzo nas pinturas parietais e nos afrescos), ou as argamassas para segurar o conjunto, ou os contaminantes de todo o tipo. Em geral, existem também fases pretas nos pigmentos pré-históricos, que ocorre no caso de Santa Elina; essas fases são mais difíceis de determinar pois sua opacidade impede a difusão de luz (no entanto, o óxido de manganês pôde ser distinguido do carbono em uma caverna subterrânea do Quercy (Bouchard, 1998, 2001; Smith *et al.*, 1999a). Um dos objetivos deste projeto é a diferenciação físico-química dos pigmentos de cores semelhantes (mesmas espécies minerais ou não; a importância do tamanho e da forma dos grãos; a natureza e o grau de alternância climática dos grãos), e a identificação dos diluentes, eventualmente, e/ou das argamassas e/ou dos contaminantes. Para esta nota preliminar apresentamos duas figuras que resumem os conhecimentos obtidos até o momento.

Pigmentos vermelhos

A Fig. 2 mostra, no topo, três espectros obtidos de grãos, em Santa Elina, das amostras “em vírgula vermelha” (n. 2) ou “motivo violeta” (n. 16). Em relação ao padrão de hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) (espectro na base), vê-se a maioria das bandas características de hematita, especialmente em 223, 244 (às vezes), 294 (com ressaltos para a direita), 409 e 609 cm^{-1} . Esses dados são suficientes para permitir a identificação da hematita com uma estimativa de 100%. Além do mais, a posição da banda em 409 cm^{-1} é típica da hematita “normal” (Bouchard, 1998, 2001; Smith *et al.*, 1999a).

Verifica-se, porém, a existência de outras bandas, especialmente em 91 e 389 cm^{-1} que são características da goethita “normal”; não obstante, duas bandas não são suficientes para confirmar com uma estimativa de 66%. Há ainda outras bandas que não correspondem à hematita, nem à goethita, e por ora elas permanecem sem atribuição: 79, 262, 319 e 590 cm^{-1} . A banda de 483 cm^{-1} e uma intensidade por volta de 400 cm^{-1} no alto no espectro sugerem a presença da goethita desorganizada (Bouchard, 1998, 2001; Smith *et al.*, 1999a) que teria uma estrutura intermediária entre as da goethita e da hematita e que poderia de fato ser um produto intermediário no processo de desidratação da goethita (amarelo) em hematita (vermelho). Porém, alguns processos meramente geológicos podem transformar a goethita em hematita, ou o contrário, de forma que por ora não se pode deduzir um processo antrópico.

Assim, este breve estudo mostrou a hematita e, provavelmente, também a goethita e uma fase intermediária e, ainda, uma ou duas fases a mais. Convém, então, continuar o estudo com modificações da configuração do aparelho para tentar reduzir o efeito nefasto da fluorescência incômoda (esta última não é visível na Fig. 2 porque foi eliminada por tratamentos informáticos; suas conseqüências são que, no espectro final, a relação sinal-ruído não é muito forte).

Pigmentos pretos

A análise dos pigmentos pretos do sítio de Santa Elina mostrou-se também muito complexa. É por causa da forte absorção desse tipo de amostra que a análise deve ser feita com intensidades mais fracas e com tempos de tomada mais longos. Entretanto, uma perseverança no estudo desse tipo de pigmento permitiu distinguir, como foi o caso na gruta de Pergouset (Bouchard, 1998; Smith *et al.*, 1999), os pigmentos à base de carbono daqueles à base de óxido de manganês.

A análise Raman da coleta n. 7 (representação de homem, cor preta) chegou a um espectro Raman de fraca intensidade apresentando uma banda de $\sim 654 \text{ cm}^{-1}$. Esta banda pode ser atribuída tanto à magnetita (Fe_3O_4) de cor preta, como ao óxido de manganês que constitui uma das bandas mais características. Pode-se assim, no momento, com a única banda de 654 cm^{-1} , afirmar apenas que es-

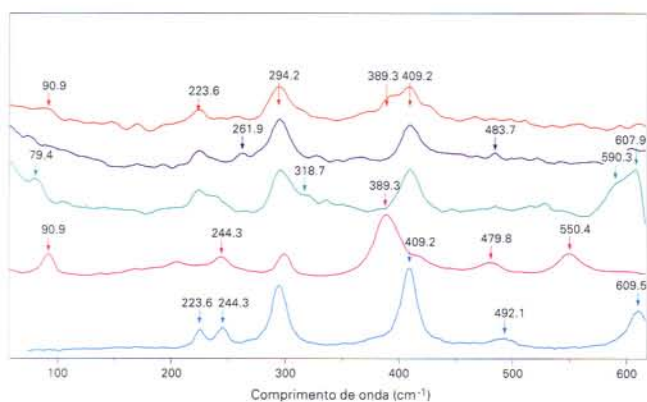


FIGURA 2. Espectros Raman dos pigmentos avermelhados em (hidróxi) óxidos de ferro. Do topo à base: (a) hematita com goethita (?), amostra 16, Santa Elina (CVBR05LY); (b) hematita, amostra 2, Santa Elina (CZBR04LZ); (c) hematita, amostra 16, Santa Elina (CZBR05LZ); (d) goethita padrão (BAG012LZ) (Smith et al., 1999a); (e) hematita padrão (APHT14LD), vindo da caverna subterrânea decorada de Pergouset, Quercy, Lot, na França (Smith et al., 1999a).

tamos em presença de óxidos de ferro do tipo magnetita ou de óxidos de manganês. Um estudo mais aprofundado desse pigmento deveria permitir a determinação exata da composição mineral.

A análise da coleta n. 13 (sinal), também preta, resultou na identificação do carbono amorfo graças ao amplo maciço característico dos agrupamentos sp^2 do carbono a $\sim 1590\text{ cm}^{-1}$.

Diluentes

Os diluentes também sofreram, infelizmente, o problema da fluorescência, o que faz pensar que o conjunto dos microfragmentos está poluído, mas no nível micrométrico ou menor a poluição é invisível.

Três espectros obtidos mostram uma banda que se separa do fundo por volta de 1000 cm^{-1} . O espectro na base da Fig. 3 vem da amostra n. 16 e corresponde ao gipso $[\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$, mas nenhuma outra banda é visível para verificar essa interpretação provisória. Essa idéia, porém, corresponde à análise do elemento enxofre achado por Vilhena Vialou *et al.* (1996).

No entanto, os dois outros espectros no topo da Fig.

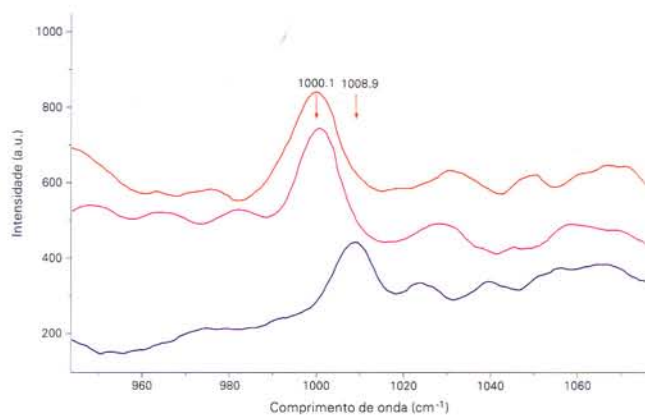


FIGURA 3. Aumento dos espectros Raman das espécies minerais (provavelmente sulfatos) em mistura com os pigmentos avermelhados. Do topo à base: (a) amostra 2, Santa Elina (DXUN09HZ); (b) amostra 2, Santa Elina (DXUN10HZ); (c) amostra 16, Santa Elina (DXUN02HZ).

3, obtidos na amostra n. 2, apresentam um enigma, porque as suas bandas se separam do fundo por volta de 1000 cm^{-1} que é evidentemente baixo demais para o gipso puro. Trata-se de um gipso impuro? De fato, o mineral celestita $\{\text{SrSO}_4\}$ apresenta sua banda principal aqui, mas este mineral é muito mais raro do que o gipso e, se sua existência puder ser confirmada depois, seria antes um contaminante geológico e não um aditivo antrópico.

Até o momento, nenhum traço de calcita ou de quartzo foi descoberto nessas duas amostras.

Conclusões

Este estudo preliminar dos pigmentos de Santa Elina por Microscopia Raman não é o primeiro no domínio pré-histórico, mas parece ser o primeiro relativo às culturas da América do Sul. A próxima fase será efetuar análises com outras configurações analíticas a fim de reduzir a fluorescência que dificultou a observação das bandas Raman.

As primeiras análises não destrutivas por Microscopia Raman de pinturas pré-históricas em Santa Elina pelo menos confirmaram que a hematita normal é um dos corantes principais, se não o corante principal, dos microfragmentos n. 2 e 16. A presença da goethita adicionada é indicada, mas está à espera de uma verificação e de um esclarecimento de

suas relações com a hematita antes de se poder discutir a criação eventual de hematita pelo aquecimento antrópico da goethita, ou a presença aleatória da goethita de origem geológica ao lado da hematita de origem geológica.

Também se indicou a presença de sulfato em forma de gipso, mas é necessária uma verificação porque o número de bandas Raman observadas ainda é insuficiente. Se a banda Raman detectada em 1000 cm^{-1} corresponde à celestita ou não, este trabalho demonstra pelo menos que é possível distinguir esta fase da outra estando sua banda em um número de onda mais elevada.

Claro que não se pode falar da representatividade dos resultados sem obter um número de espectros significativos estatisticamente. Porém, vários outros espectros obtidos, mas não apresentados aqui, reforçam a interpretação da presença de hematita.

Novas análises das coletas feitas na última campanha de escavações estão em andamento e deveriam permitir esclarecer as zonas obscuras que persistem até o momento. Além disso, pigmentos brancos, amarelos e cinza foram acrescentados na paleta de cores analisadas.

Portanto, o método da Microscopia Raman funcionou para fornecer dados de um modo inteiramente não destrutivo, porque os microfragmentos continuam a existir para eventuais análises futuras.

Referências bibliográficas

- BOUCHARD, M. 1998. *Etude de grottes ornées du Paléolithique supérieur par Microscopie Raman*. Paris, DEA, Muséum National d'Histoire Naturelle.
- _____. 5 déc. 2001. *Evaluation des capacités de la Microscopie Raman dans la caractérisation minéralogique et physico-chimique de matériaux archéologiques: métaux, vitraux & pigments*. Thèse de doctorat, Paris, Muséum National d'Histoire Naturelle, 360 p.
- BOUCHARD, M. & SMITH, D. C. 2000. "Metalloraman, 'Archéométrie'". *Dossiers de l'Archéologie*, Dijon, n. 253: 60-61, Mai 2000.
- PINET, M.; SMITH, D. C. & LASNIER, B. 1992. "Utilité de la Microsonde Raman pour l'identification non-destructive des gemmes, avec une sélection représentative de leurs spectres Raman" [Cap. II, pp. 11-61]. In: Schubnel, H. J. & Smith, D. C. (eds.). 1992. "La Microsonde Raman en gemmologie". *Revue de Gemmologie*, Assoc. Française de Gemmologie, n. spécial hors série.
- SMITH, D. C. 1987. "The Raman Spectroscopy of Natural and Synthetic Minerals: A Review" [Internat. Conference "Georaman-86"]. *Terra Cognita*, 7: 20-21.
- _____. 1999. "Letting Loose a Laser: MRM (Mobile Raman Microscopy) for Archaeometry and Ethnominalogy in the Next Millennium". *Mineral. Soc. Bulletin*, Mineral. Soc. Great Britain, pp. 3-8, December 1999 [artigo especial deste número].
- _____. 2000. "Pigments rouges et bleus sur cinq oeuvres d'Amérique: Analyse non-destructive par MRM (Microscopie Raman Mobile)". *Techne*, Paris, Louvre, 11: 69-83.
- SMITH, D. C. & BARBET, A. 1999. "A Preliminary Raman Microscopic Exploration of Pigments in Wall Paintings in the Roman Tomb Discovered at Kertch, Ukraine, in 1891". *Jour. Raman Spectrosc.*, 30: 319-324.
- SMITH, D. C. & BOUCHARD, M. 2000. "Petroraman et Gemmoraman, 'Archéométrie'". *Dossiers de l'Archéologie*, Dijon, n. 253: 54-59, Maio 2000.
- SMITH, D. C.; BOUCHARD, M. & LORBLANCHET, M. 1999a. "An Initial Raman Microscopic Investigation of Prehistoric Rock Art in Caves of the Quercy District, S. W. France". *Jour. Raman Spectrosc.*, 30: 347-354.
- SMITH, D. C. & EDWARDS, H. G. M. 1998. "A Wavenumber-searchable Tabular Indexed Catalogue for Archaeoraman: Raman Spectra of Geomaterials and Biomaterials of Interest in Archaeology (sensu lato)". In: *ICORS Capetown' 98*, ed. A. M. Heyns, Chichester, John Wiley, p. 510.
- SMITH, D. C.; EDWARDS, H. G. M. & RUSS, J. 1999b. "Raman Microscopy of Black Paint in Prehistoric Rock Art from Seminole Canyon, Texas". In: *Congress Georaman'99 Abstracts*. Valladolid, pub. especial Universidad Valladolid Press, vols. 61-62.
- SMITH, D. C. & GENDRON, G. 1997. "Archaeometric Application of the Raman Microprobe to the Non-destructive Identification of Two Pre-Columbian Ceremonial Polished 'Greenstone' Axe-heads from Mesoamerica". *J. Raman Spectrosc.*, 28: 731-738.
- VIALOU, A. V. & VIALOU, D. 1988-1989. "Art rupestre dans des abris-habitats préhistoriques du Mato Grosso, Brésil". In: *Ars Praehistorica*. Barcelona, Ed. AUSA, T. VII/VIII, pp. 347-355.
- VILHENA VIALOU, A.; BADU, H.; d'ERRICO, F. & VIALOU, D. 1996. "Les colorants rouges de l'habitat rupestre de Santa Elina, Mato Grosso (Brésil)". *Techne*, 3: 91-97.

Agradecimentos

Nós somos muito gratos a Águeda Vilhena Vialou e Denis Vialou por ter-nos introduzido no assunto das pinturas de Santa Elina e ter-nos fornecido as microrretiradas.