

# PINTURAS RUPESTRES: MATÉRIAS-PRIMAS, TÉCNICAS E GESTÃO DO TERRITÓRIO

HUGO GOMES <sup>(1)</sup>, PIERLUIGI ROSINA <sup>(1)</sup>, ANDREA MARTINS <sup>(2)</sup> & LUIZ OOSTERBEEK <sup>(1)</sup>

## Resumo:

Um dos aspetos mais interessantes nos variados estudos dos pigmentos utilizados para a realização de pinturas rupestres é a seleção e manipulação das matérias-primas. Para estes estudos têm que ser considerados os aspetos geológicos, relacionados com a disponibilidade de matérias-primas, os aspetos culturais, resultantes das diferentes tradições adotadas e finalmente, os aspetos relacionados com a conservação, ou seja, a possibilidade de encontrar somente parte dos pigmentos originalmente utilizados (p. ex: os componentes inorgânicos).

Os estudos dos pigmentos das pinturas rupestres repartem-se sobretudo entre dois campos: análises para a identificação dos componentes químico-mineralógicos e dos processos de preparação utilizados nos pigmentos.

No projeto RupScience (PTDC/HIS-ARQ/101299/2008) - "Análise das cadeias operatórias, arqueometria e cronologia das pinturas de Arte Rupestre" o objetivo da investigação é a identificação de eventuais inovações tecnológicas, essencial para o desenvolvimento de estratégias de adaptação das sociedades humanas, nomeadamente a determinação das matérias-primas que foram utilizadas nos pigmentos e das alterações que sofreram, questionando também sobre o seu estado de conservação.

Nas análises arqueométricas realizadas nos vários ambientes (Península Ibérica e África: Etiópia, Angola), com auxílio de um espectrómetro micro Raman e da microfluorescência de raio-x em amostras de pigmentos e ocre naturais, pode-se verificar que existem alguns elementos que são recorrentes (óxidos de ferro, sobretudo a hematite) e outros que são específicos de áreas geográficas particulares.

**Palavras-chave:** Matérias-primas, Pintura rupestre, Pigmentos

## Abstract:

### Rock art paintings: raw materials and territory management

One of the most interesting aspects of the various studies of rock art pigments is the selection and manipulation of raw materials. These studies consider the geological aspects, related with the availability of raw materials, cultural aspects, resulting from different traditions adopted, and finally, aspects related to conservation - the possibility to find only part of the originally used pigments (eg: the inorganic components).

On RupScience project, (PTDC/HIS-ARQ/101299/2008) - "Analysis of Operational Chains, Archaeometry and Chronology of Rock Art Paintings", the objective focus is to understand the technological innovations, essential for the development of human societies adaptation strategies, in particular the determination of the raw materials that were used in pigments and what changes have suffered; also questioning about the conservation aspects.

The archaeometric analyses carried out in different environments (the Iberian Peninsula and Africa: Ethiopia, Angola), using a micro Raman spectrometer and X-microfluorescence on pigment and ocher samples, showed that there are some elements that are recurrent (iron oxides, mainly hematite) and others that are specific in particular areas.

**Keywords:** Raw materials, Rock art, Painting, Pigments

*Received: 24 September, 2013; Accepted: 7 November, 2013*

## 1. INTRODUÇÃO

A importância das matérias-primas para a produção de pigmentos na arte rupestre está testemunhada, por exemplo, pela presença de minas de ocre documentadas na Pré-História (p. ex. LARocca 2008). O estudo das matérias-primas na arqueologia é necessariamente interdisciplinar, envolvendo as componentes físicas dos materiais e as componentes culturais e antropológicas.

Duas questões se colocam no início de uma pesquisa desta natureza: qual o sistema de aprovisionamento utilizado e qual a evolução das

técnicas que permitiram a produção de novos materiais (p. ex. cerâmica, bronze, etc.).

Os estudos dos pigmentos existentes nas pinturas rupestres repartem-se sobretudo entre dois campos: análises para a identificação dos componentes químico-mineralógicos e dos processos de preparação utilizados nos pigmentos; e datações diretas (VALLADAS *et al.* 1999; TRUJILLO *et al.* 2010; PIKE *et al.* 2012)

As matérias-primas necessárias para a produção de quase todos os tipos de tintas são constituídas por pigmentos, aglutinantes, mordentes, solventes e aditivos (p. ex resinas e óleos) (BURGIO & CLARK 2001).

<sup>(1)</sup> Instituto Politécnico de Tomar. Grupo Quaternário e Pre-história (Centro de Geociências, ul&D 73). Instituto Terra e Memória, Portugal. CIAAR, Largo do Chafariz nº 3 - 2260-419, Vila Nova da Barquinha, Portugal, hugo.hugomes@gmail.com.

<sup>(2)</sup> Uniarq, AAP, Portugal.

Os pigmentos podem ser classificados como pigmentos naturais ou pigmentos artificiais. Um pigmento é considerado natural quando apenas sujeito a processos de natureza física. Os pigmentos 'artificiais' são obtidos através de processos químicos que alteram a composição originária.

Os pigmentos são frequentemente confundidos com os corantes. Estes são substâncias geralmente solúveis em água utilizados para conferir cor a um determinado produto. Fixam-se na superfície que vão colorir através de mecanismos de adsorção ou ligações iônicas e covalentes. Os corantes são muito utilizados na indústria têxtil e os pigmentos são fundamentais para as pinturas (YAMANAKA *et al.* 2006).

O exemplo de pigmento 'sintetizado' mais conhecido é identificado como azul egípcio obtido por fusão de cobre, sílica e calcário. Já preparado no 3.º milénio a.C., foi o principal pigmento azul do Egito antigo e da civilização romana, embora tenha caído em desuso a partir do século IX (RIEDERER 1997).

Os pigmentos são também classificados como inorgânicos e orgânicos. Os pigmentos inorgânicos são feitos essencialmente com óxidos metálicos que são identificados com frequências nas pinturas rupestres. Por outro lado, os compostos orgânicos, muito frequentes nos registos etnográficos, são muito raramente identificados. Efetivamente, os pigmentos identificados nas pinturas rupestres pré-históricas são, na sua maioria, classificados como naturais e inorgânicos, sendo muito mais raro o reconhecimento dos orgânicos (VANDENABEELE *et al.* 2000).

Os processos de produção de pigmentos descritos nas fontes históricas incluem a presença de aglutinantes/mordentes de origem orgânica, também neste caso, raramente são reconhecidos nas análises físico-químicas de arte rupestre pré-histórica. As substâncias orgânicas normalmente referenciadas na bibliografia, consideradas como componentes incluídos na preparação dos pigmentos da arte rupestre, são a gema de ovo, sangue, ou gordura animal (VANDENABEELE *et al.* 2000).

A maioria das pinturas pré-históricas apresenta coloração avermelhada, surgindo em menor proporção figuras em preto e também em branco. Os pigmentos vermelhos são essencialmente constituídos por minerais, em particular por óxidos ou hidróxidos de ferro (HRADIL *et al.* 2003). Destes, os mais abundantes na superfície terrestre são a hematite ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), a goetite ( $\text{FeO}(\text{OH})$ ) e a magnetite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ).

Genericamente, os compostos que incluem óxidos e hidróxidos coloridos são denominados, desde os tempos clássicos, de ocre - que em grego literalmente significa amarelo.

Atualmente, na arte rupestre, a utilização do termo ocre passou a definir toda a panóplia das substâncias cromóforas inorgânicas, seja de coloração amarela, alaranjadas ou mesmo vermelhas (ELIAS *et al.* 2006)

Há evidências que sugerem que alguns ocres vermelhos usados nas pinturas pré-históricas foram preparados por calcinação de ocres amarelos (HRADIL

*et al.* 2003, IRIARTE *et al.* 2009) e por processos de esmagamento, mistura e aquecimento (MARSHALL *et al.* 2005; CHALMIN *et al.* 2006; HODGKISS 2010).

Para além dos ocres, de origem natural, foram utilizados pigmentos pretos constituídos essencialmente por carbono e geralmente preparados por calcinação de madeira, portanto, através de uma reação de decomposição, o qual serve para datar as pinturas (VALLADAS *et al.* 1999). Atualmente conhecido como negro de carvão, foi empregue em muitas pinturas parietais pré-históricas tal como outro pigmento preto obtido por um semelhante processo de calcinação de ossos ou marfim, presentemente designado como negro de osso ou negro de marfim (CABRERA 1979; BRUNET *et al.* 1982).

Para os pigmentos pretos identifica-se também óxidos de manganês (MnO) (MENU & WALTER 1996; FORTEA & HOYOS 1999; GUINEAU *et al.* 2001) ou misturas deste óxido com carvão (MENU & WALTER 1996).

Muitos dos materiais orgânicos identificados são "concreções" que podem aparecer por razões biogénicas ou climatológicas, associadas à presença de microrganismos que em contacto com a humidade e em função das condições de temperatura e exposição solar, se vão mineralizando (biomineralização) (BUZGAR *et al.* 2009) dificultando, por vezes, a interpretação dos resultados obtidos.

Para os estudos sobre a composição dos pigmentos são utilizadas variadas técnicas e metodologias como a análise por espectroscopia FT-IR (BIKIARIS *et al.* 1999), análises magnéticas e voltampérimétricas (GRYGAR *et al.* 2001), difração de raios X (CLARK & CURRI 1998; POMIÉS *et al.* 1999, MAZZOCCHIN *et al.* 2003; BOULC'H & HORNEBEQ 2009), parâmetros de minerais magnéticos (MOONEY *et al.* 2003), espectrometria Raman (EDWARDS *et al.* 2000; FROST *et al.* 2003; FROST 2004; OSPITALI *et al.* 2006; HANESH 2009), microfluorescência de raios X, TEM (FARIA & LOPES 2007), SEM, PIXE, entre outras.

## 2. MATERIAIS

Através do projeto RupScience - "Análise de Cadeias Operatórias, Arqueometria e Cronologia de Pinturas de Arte Rupestre" (FCT: PTDC/HIS-ARQ/101299/2008), desenvolvido em paralelo com outros projectos (EBO - "Arte Rupestre do Centro-Oeste de Angola" - FCT: SFRH/BD/74567/2010, "Ruptejo - Arqueologia Rupestre da Bacia do Tejo", e "Abrigos com Arte Esquemática Pintada do Centro de Portugal: Mundo simbólico e Antropização da Paisagem"), foram realizadas análises arqueométricas (na Península Ibérica e em África - Etiópia e Angola) contribuindo para a identificação das matérias-primas utilizadas nas pinturas de arte rupestre.

As análises arqueométricas realizadas no âmbito do projeto RupScience foram efetuadas com o auxílio de um espectrómetro micro-Raman e da microfluorescência de raios-X em amostras de pigmentos e em ocres naturais em Portugal (abrigos do

Pego da Rainha e Lapa dos Coelhos – MARTINS *et al.* 2004, MARTINS 2007, 2012, ROSINA *et al.* 2013) em Espanha (em La Calderita e Frizo del Terror em Monfrague – COLLADO & GARCÍA 2005; COLLADO 2006, 2009; ROSINA *et al.* 2013), na Etiópia (abrigo Gode Roriso – GOMES *et al.* 2013) e em Angola (abrigo N'Dalambiri, no Ebo – MARTINS 2012; MARTINS & OOSTERBEEK 2013; MARTINS *et al. in press*).

### 3. TERRITÓRIO E PROBLEMÁTICA

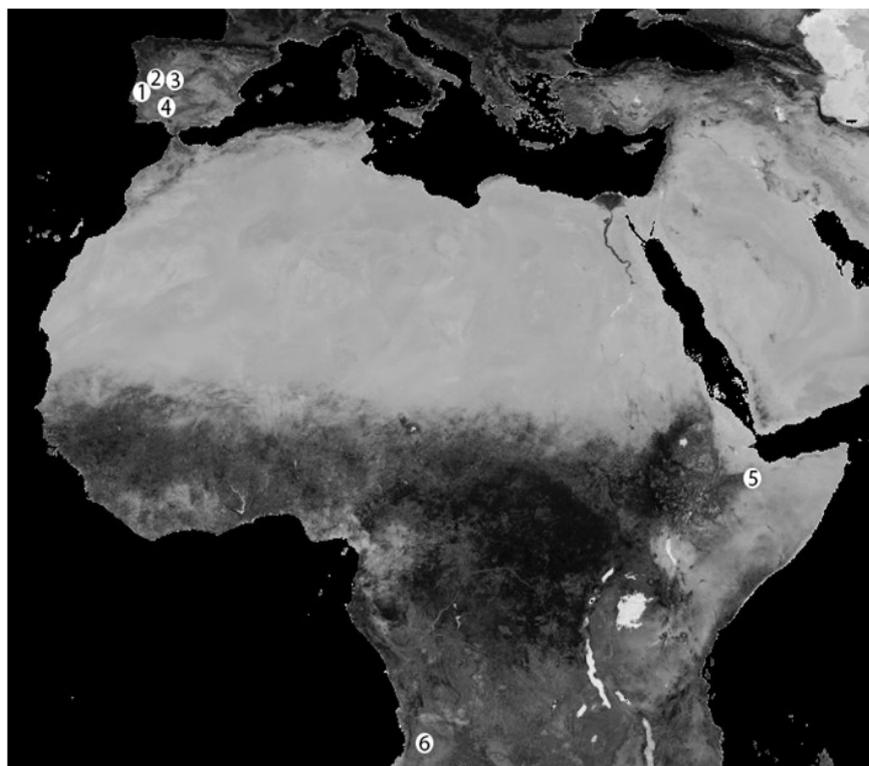
Todos os abrigos de arte rupestre considerados oferecem uma visão panorâmica do território em que se inscrevem. Os abrigos, com os relativos painéis pintados, encontram-se em diferentes substratos geológicos. As áreas e abrigos selecionados na Península Ibérica correspondem geologicamente a formações quartzíticas pertencentes ao Maciço Hespérico (Pego da Rainha - Portugal, La Calderita e Frizo del Terror - Espanha) e a rochas carbonatadas do Maciço Calcário Estremenho (Lapa dos Coelhos - Portugal); por outro lado, os abrigos analisados em África (Gode Roriso - Etiópia e N'Dalambiri - Angola) apresentam substratos graníticos (Figura 1).

As pinturas representadas nos abrigos da Península Ibérica estão classificadas como pinturas de Arte Esquemática e são atribuídas ao período de

consolidação das sociedades agro-pastoris (Figura 2 a 4); as representações da Etiópia são atribuídas à segunda fase do período pastoril Arabo-Etiópico (<2500 BP) pela presença das representações do gado; as pinturas em Angola são de atribuição cronológica mais incerta, as mais antigas correspondendo a sociedades de caçadores-recolectores e as mais recentes já ao contacto com os europeus em período colonial.

### 4. MÉTODOS

A fim de se obter amostras a partir do painel pintado, pequenas raspagens de pigmentos foram realizadas nas pinturas usando uma ferramenta de tungsténio (bisturi esterilizado) (WAINWRIGHT *et al.* 2002). A seleção e localização de amostras microscópicas foram tomadas de forma a serem o mais discretas possível. Para proteger a integridade visual das figuras, o pigmento é raspado a partir de fissuras da rocha ou de camadas mais espessas. Sempre que possível, devem ser tomadas duas ou mais amostras de diferentes partes de uma mesma pintura (no caso de ser monocromática). As quantidades são geralmente muito pequenas (na ordem de poucas mg), mas com as técnicas analíticas recentemente melhoradas, sem dúvida permitirão alcançar um protocolo de procedimento mais preciso. As razões éticas e preocupações com a preservação foram aplicadas



**Fig.1.** Localização dos abrigos analisados neste estudo. 1- Lapa dos Coelhos (Portugal), 2 - Pego da Rainha (Portugal), 3 - Frizo del Terror (Espanha), 4 - La Calderita (Espanha), 5 - Gode Rorizo (Etiópia), 6 - N'Dalambiri (Angola).

**Fig.1.** Location of shelters analyzed in this study. 1 - Lapa dos Coelhos (Portugal), 2 – Pego da Rainha (Portugal), 3 - Friso del Terror (Spain) 4 - La Calderita (Spain), 5 - Gode Rorizo (Ethiopia), 6 - N'Dalambiri (Angola).

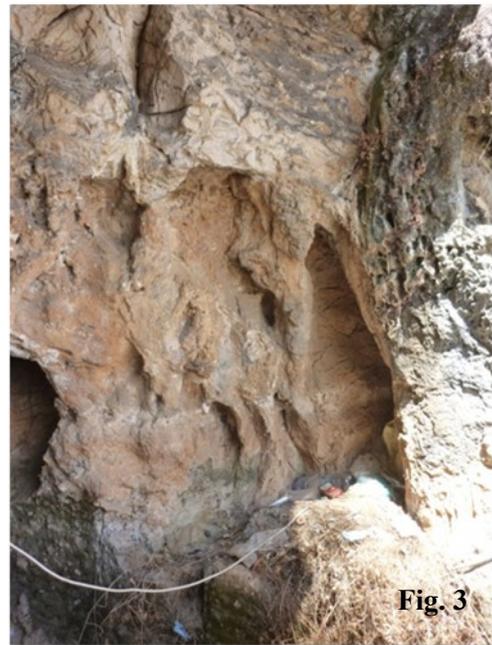
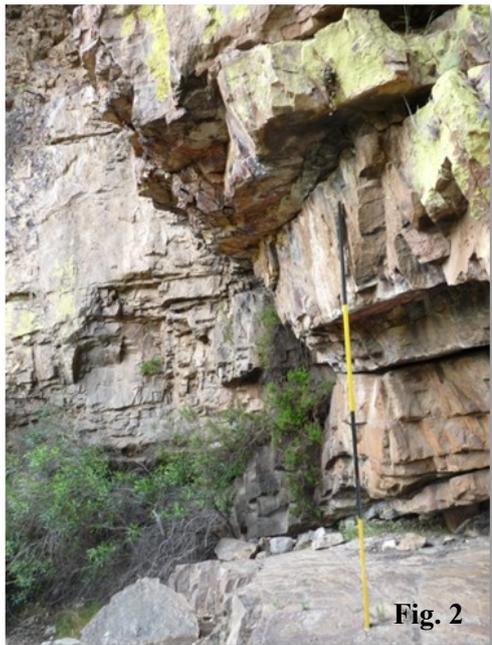


Fig. 2. Abrigo do Pego da Rainha (Mação, Portugal)  
Fig. 2. Pego da Rainha Rock shelter (Mação, Portugal)  
Fig. 3. Lapa dos Coelho (Torres Novas, Portugal)  
Fig. 3. Lapa dos Coelho (Torres Novas, Portugal)



Fig. 4. Pinturas rupestres dos abrigos analisados.  
Fig. 4. Analyzed rock art paintings sites.

seguindo algumas diretrizes éticas, tais como uma intervenção mínima, materiais e métodos que visam reduzir possíveis problemas futuros e uma documentação completa de todo o trabalho realizado. O trabalho foi realizado em conformidade com o regulamento dos trabalhos arqueológicos seguindo o código de ética e as diretrizes práticas do American Institute for Conservation.

Para as análises realizadas foram utilizados diversos aparelhos, entre os quais o espectrómetro micro-Raman e a microfluorescência de raios-X. Foi também efetuada uma observação microestratigráfica sobre um fragmento de maiores dimensões para identificar possíveis acréscos e sobreposições de materiais.

A espectroscopia de Microfluorescência de raios-X é aplicada para o reconhecimento dos elementos químicos. Para as análises com a técnica de Microfluorescência de raios-X ( $\mu$ FRX) foi usado um espectrómetro com as seguintes características:  $40\mu\text{Å}$  atual backup, 25 kV, tempo de aquisição de 50 segundos, calibrado com Cu. O espectro foi lido utilizando o programa Amptek.

A espectroscopia micro-Raman é usada para o reconhecimento da composição estrutural das moléculas orgânicas e cristais minerais. Foi usado um microscópio Olympus BXFM acoplado com um espectrómetro Raman LabRam HR800 (Horiba Jobin Yvon, França) equipado com um detetor de CCD (1024 x 256 pixels) arrefecido a ar a  $-70^\circ\text{C}$ . O espectrómetro tinha um comprimento focal de 80 mm e estava equipado com duas ranhuras 600 e 1800 mm/gradeamentos. Os espectros Raman foram registados utilizando um laser de He-Ne como fonte de excitação com comprimento de onda de 632.81 nm. O diâmetro do feixe de laser foi de cerca de 1 mm, a resolução do espectrómetro de cerca de 4  $\text{cm}^{-1}$ . A

potência do laser foi mantida sempre entre 0.2 e 4 mW e o tempo de exposição variou entre 5 e 10 segundos, com 10 acumulações. Os espectros foram registados colocando as amostras em fase motorizados XY; observação foi obtida com uma ampliação de 50x. O espectrómetro foi calibrado e verificado com silício em  $520\text{cm}^{-1}$ . A remoção dos picos de raios cósmicos e de correção de linha de base (por fluorescência de fundo, subtração) foram realizados pelo software LabSpec 5.

## 5. RESULTADOS / DISCUSSÃO

Como em outros estudos anteriores (HERNANZ *et al.* 2009; PIKE *et al.* 2012, NUEVO *et al.* 2012), as análises dos pigmentos das pinturas da Península Ibérica revelaram como componentes principais a hematite (Figuras 5 e 6), tendo sido identificada a goetite somente num caso nas pinturas em La Calderita (Tabela 1).

Por outro lado, no Pego da Rainha, foi reconhecida a goetite nos ocre naturais recolhidos nos arredores do abrigo, mas no pigmento foi identificada a hematite. Não se identificou porém nenhum tipo de argilas que representam normalmente um elemento constituinte do ocre (HRADIL *et al.* 2003).

Também na Lapa dos Coelhos (o único abrigo em rocha calcária) foi identificado como constituinte do pigmento somente hematite, como também foi reconhecida na própria constituição do ocre recolhido em escavação (ALMEIDA *et al.* 2004).

Por outro lado, em La Calderita em Espanha

**Tabela 1** - Cronologia dos sítios, pigmentos analisados e resultados obtidos.  
**Table 1** - Chronology of sites, analyzed pigments and results.

Sítio	Cronologia	Substrato	Pigmentos	Resultados
Pego Rainha - Portugal	Neolítico- Calcolítico	Quartzito	Vermelhos	Hematite/magnetite
Lapa Coelhos - Portugal	Neolítico- Calcolítico	Calcário	Vermelhos	Hematite
La Calderita - Espanha	Neolítico	Quartzito	Vermelhos	Goetite e hematite
Monfrague - Espanha	Neolítico- Calcolítico	Quartzito	Vermelhos	Hematite
Gode Roriso - Etiópia	<2500 anos	Granito	Vermelho, preto e branco	Hematite, Carvão, Cera de abelha
N'Dalambiri - Angola	<2500 anos	Granito	Vermelho, preto e branco	Hematite, Carvão, Calcite

(painéis em quartzito), para os pigmentos vermelhos, avermelhados e laranjas identificou-se a goetite e a hematite.

Em Angola e na Etiópia (abrigos graníticos) as análises realizadas nos pigmentos vermelhos deram como resultado a hematite. Em Angola, os resultados indicam a aplicação de carvão como pigmento preto e no pigmento branco foi identificada a calcite.

Para o pigmento branco do abrigo Gode

Roriso na Etiópia (Figura 4), os resultados micro Raman revelaram a utilização de cera de abelha e apresenta algumas evidências de ácidos gordos; os pigmentos pretos seriam realizados com carvão e os vermelhos à base de hematite.

Se os resultados obtidos quimicamente não revelam muita variedade, mais interessantes são as indicações sobre as distintas técnicas de execução (com aplicação de distintas matérias-primas).

Os processos de preparação/produção dos

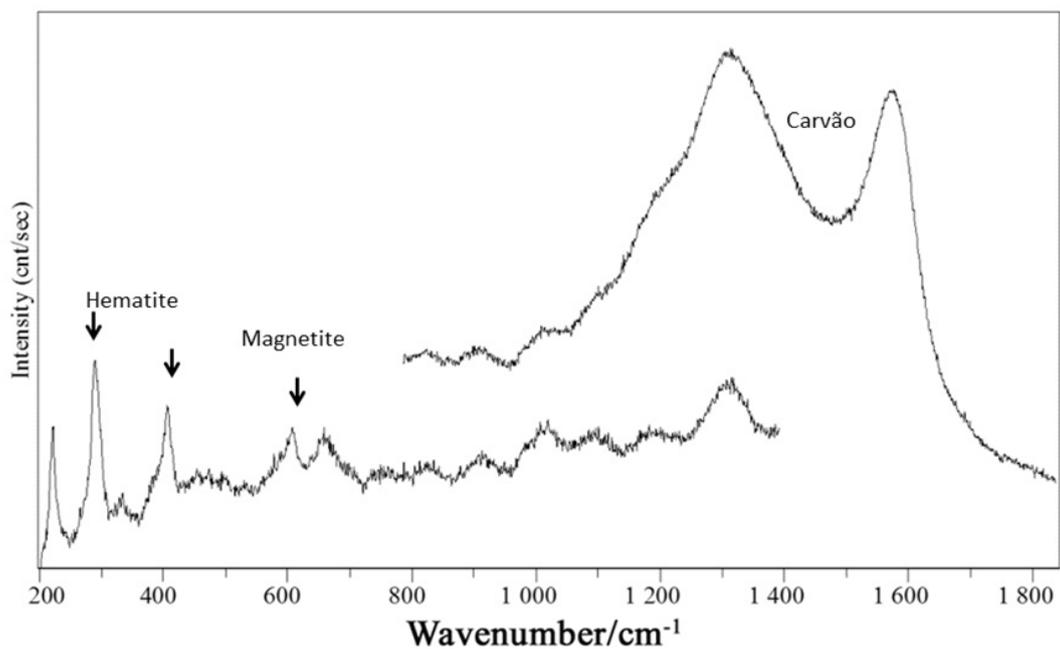


Fig. 5. Espectro micro-Raman do pigmento vermelho do abrigo Pego da Rainha (Mação), mostrando a hematite e a magnetite.  
Fig.5. Micro-Raman spectrum of the red pigment of the Pego da Rainha rock shelter (Mação), showing hematite and magnetite.

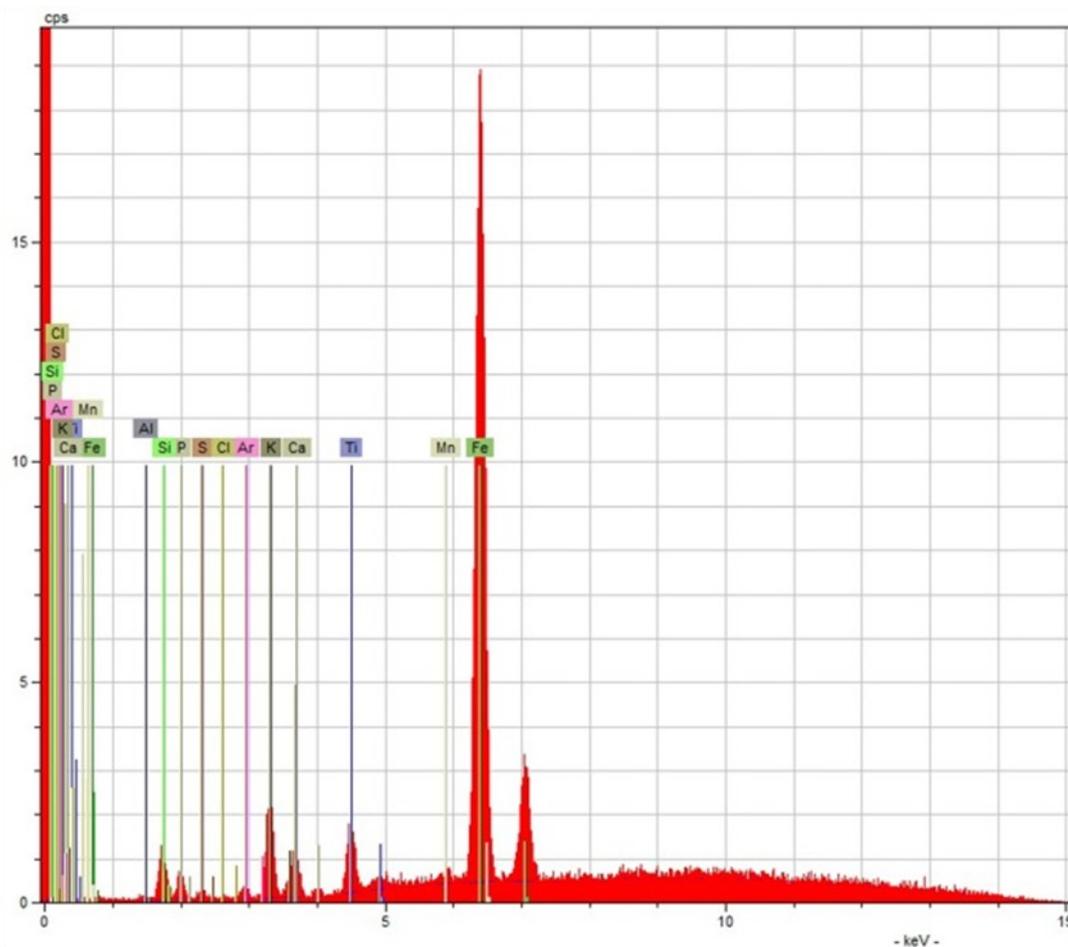


Fig. 6. Espectro Microfluorescência de raios-x de pigmento do sítio Friso del Terror no Parque Natural de Monfragüe, Espanha.  
Fig.6. X-ray microfluorescence spectrum of the pigment from the site Friso del Terror in the Natural Park of Monfragüe, Spain.

pigmentos vermelhos como o esmagamento, o aquecimento térmico e/ou a mistura de outras substâncias pode estar interligada com as próprias características dos pigmentos (plasticidade, melhoria da cor, entre outras) ou com as técnicas de aplicação (digitações, pincéis, sopro, etc) (Tabela 2).

Embora no Pego da Rainha os resultados indiquem somente a presença de hematite/magnetite, as análises efetuadas levam a crer que

foi utilizada como matéria-prima a goetite (ocre amarelo). A transformação da goetite em hematite realizou-se através de um tratamento térmico, testemunhado pela presença de magnetite e de carvão. Este processo para além de comportar uma alteração química, sobretudo comporta uma variação na cor. Efetivamente, a goetite transforma-se a 300° em magnetite (adquirindo uma tonalidade mais escura) e a 800° em hematite (ainda mais avermelhado) (POMIÉS *et al.*, 1999; FARIA & LOPEZ 2007) (Figura 7).

**Tabela 2** - Resultados da análise de pigmentos e matérias-primas identificadas nos sítios estudados.  
**Table 2** - Results of the analysis of pigments and raw materials identified in the studied sites.

Elemento principal	Outras substâncias	Côr	Sítios	Processos	Origem	Proveniência
Hematite	Argila? Aglutinantes?	Vermelho	PR, LCoe, LC, MF, GR, NDA	Aquecimento	Natural/ artificial	Local
Goetite	Argila? Aglutinantes?	Amarelo, laranja, avermelhados	PR, LC	Esmagamento	Natural	Local
Calcite	Aglutinantes?	Branco	NDA	Esmagamento	Natural	Regional
Cera abelha	Ácidos gordos	Branco	GR	Encaustico	Natural	Local
Carvão	Nenhum	Preto	GD, NDA	Direto	Natural	Local

Legenda: PR- Pego da Rainha; LCoe- Lapa Coelhos; LC- La Calderita; MF- Monfrague; GR- Gode Roriso Etiópia; NDA- Angola.  
 Legend: PR- Pego da Rainha; LCoe- Lapa Coelhos; LC- La Calderita; MF- Monfrague; GR- Gode Roriso Etiópia; NDA- Angola.

As análises dos ocreos recolhidos nas proximidades do sítio de Pego da Rainha revelaram a presença tanto de hematite (3 amostras) como de goetite (1 amostra).

A presença de ocreos de hematite e de goetite na área do Pego da Rainha levanta a questão se foi aplicado o tratamento térmico. A eventual escolha da técnica de preparação (tratamento térmico?) pode não estar relacionada exclusivamente com a presença/ausência das matérias-primas. Porém, a utilização desta técnica pode estar relacionada com os próprios processos de preparação do pigmento (para a inclusão de aglutinante?).

Os resultados das análises realizadas sobre o pigmento branco proveniente da Etiópia apontam para um processo encáustico da cera, já descrito por Plínio (História natural - XXI *apud* COTTE *et al.* 2006) como cera púnica. Este processo envolve a saponificação da cera de abelha através de um tratamento com sal (antigamente obtido com água

do mar) e ácidos gordos (óleos, ovos, etc.) (GALLAGHER 2011), mas cuja natureza específica não foi possível reconhecer. Com esta técnica, a cera constitui o próprio pigmento, confirmada a ausência de outro corante nestes pigmentos (GOMES *et al.* 2013). É de salientar que a tradição da apicultura na Etiópia é muito antiga, sendo considerada contemporânea da adoção do agro-pastoralismo (CRANE 1990).

Para a maioria dos pigmentos analisados, a proveniência é muito provavelmente local, com a exceção de N'Dalambiri. Neste abrigo de Angola, de facto, as pinturas em brancos foram realizadas com calcite. A origem deste material aparenta encontrar-se a uma distância mínima de 70 km do abrigo analisado. Estas formações calcárias afloram entre a região granítica do Ebo e a costa, numa rota 'comercial' que foi utilizada até tempos relativamente recentes pelas povoações. As tradições orais locais mencionam uma possível

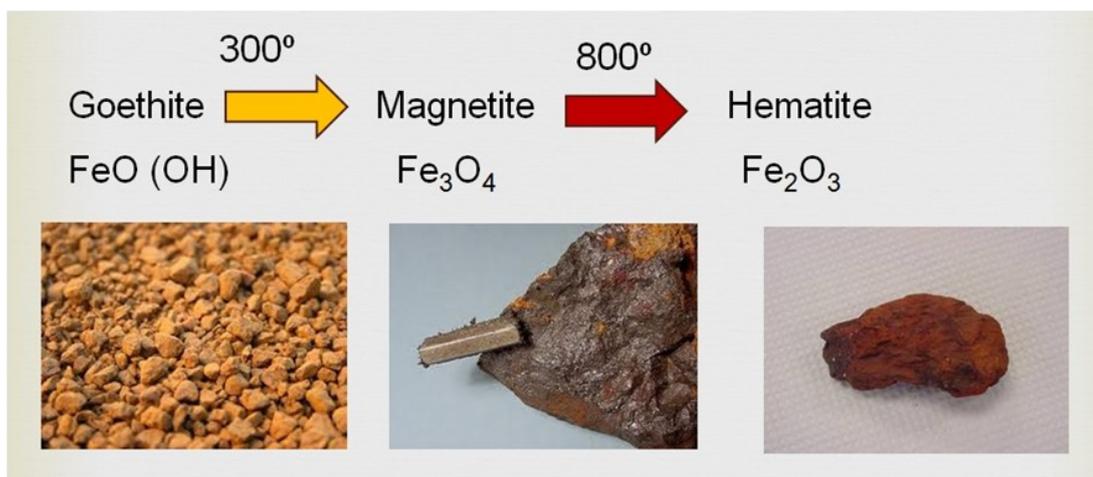


Fig.7. Esquema de transformação mineralógica no processo de aquecimento de ocre.  
Fig. 7. Scheme of the mineralogical conversions for ochre heating processes.

origem litoral das populações que se instalaram na região do Ebo, possivelmente em relação com os conflitos decorrentes da colonização, sendo que as pinturas de cor branca incluem motivos que se podem atribuir ao contacto com os portugueses.

Com base em evidências etnográficas, os aglutinantes são compostos principalmente por substâncias orgânicas normalmente descritos como resultado da preparação do pigmento ou adições posteriores.

Embora a sua utilização esteja amplamente descrita na literatura (FORTEA & HOYOS 1999) as substâncias orgânicas que possam ter sido componentes dos pigmentos são muito raramente identificadas por análise espectroscópica (provavelmente relacionados com problemas de conservação). No presente estudo, somente num caso foram identificados cera de abelha e ácidos gordos, que correspondem a pinturas de cronologia mais recente.

## 6. CONCLUSÕES

As análises mineralógicas realizadas em pinturas e em ocre naturais na Península Ibérica e na Etiópia revelaram, sem surpresas, que os cromóforos dos painéis pictóricos são essencialmente constituídos por óxidos ou hidróxidos de ferro de origem e proveniência local ou regional.

Embora estas substâncias apresentem colorações distintas quando encontradas isoladamente em estado puro (goetite- amarela, hematite- vermelha), tornam-se dificilmente distinguíveis a olho nu, seja na forma de pigmento seja nos ocre naturais.

Os resultados das análises de pigmentos vermelhos reconhecidos nos vários abrigos demonstraram que foram produzidos com diferentes substâncias ou submetidos a tratamentos

de preparação diferentes (p. ex. tratamento térmico).

Assim, a preparação de pigmentos deve ser o resultado de uma escolha da matéria-prima e das técnicas adotadas, o que sugere que o critério relevante de seleção seria a cor (obtida diretamente do pigmento natural ou, eventualmente, após a sua manipulação) e não a técnica de alteração (nem sempre presente).

A identificação de diversos processos de transformação e preparação dos pigmentos revela-nos que esta seria uma atividade que dependia tempo e conhecimento na comunidade. A localização das matérias-primas, a técnica de extração e os métodos de preparação de cada tipo de pigmento seriam conhecimentos que possivelmente não estariam difundidos por todos os membros do grupo. A acção de transformação de uma matéria natural pressupõe uma abordagem conceptual inicial, onde o objectivo final está já pré-definido.

A alteração da matéria-prima, quer por esmagamento como por aquecimento, revela-nos que estas duas ações foram efetuadas por alguém, num determinado contexto e num determinado momento. As razões destas ações poderão ser meramente técnicas, como por exemplo para preparação da adição do aglutinante (embora não tenham sido identificados) ou para uma melhor manipulação dos pigmentos. Contudo, poderemos também propor que o aquecimento do pigmento faria parte de uma ação simbólica que poderia decorrer no sítio pré-definido onde as pinturas foram realizadas. O esmagamento do pigmento, a sua transposição para a parede e a sua transformação ou transmutação no símbolo iconográfico poderão igualmente ser etapas de todo um processo simbólico-ritual.

Em todos os casos estudados a arte foi realizada com matérias-primas locais (sugerindo

uma gestão oportunística do território, e introduzindo manipulações químicas quando necessário), com a exceção do abrigo de N<sup>o</sup> Dalambiri (associável a uma rota de migração das comunidades locais, o que sugere a importância de incorporação nos painéis pintados da memória ritualizada dessa migração).

#### AGRADECIMENTOS

Este trabalho foi financiado pelo Estado Português através da FCT – Fundação para a Ciência e a Tecnologia no âmbito do projecto Rupscience (PTDC/HIS-ARQ/101299/2008) – “Análise de cadeias operatórias, arqueometria e cronologia das pinturas de arte rupestre”.

Os autores agradecem aos seguintes membros do Instituto Terra e Memória e às demais instituições que possibilitaram a realização deste trabalho:

Hipólito Collado Giraldo (Dirección General de Patrimonio Cultural de la Consejería de Educación y Cultura de la Junta de Extremadura); George Nash (Archaeologist & specialist in Prehistoric and Contemporary art - Department of Archaeology & Anthropology, University of Bristol), Parviz Holakoei & Lisa Vulpe (Physics and Earth Sciences Department in Ferrara University, Italy), Tadele Salomon (Authority for Research and Conservation of Cultural Heritage –ARCCH, Etiópia), Cristina Martins, Pedro Cura e Sara Garcês (Museu de Arte Pré-Histórica de Mação, Portugal).

#### BIBLIOGRAFIA

- ALMEIDA, F.; ANGELUCCI, D.; GAMEIRO, C.; CORREIA, J.; PEREIRA, T. 2004 – “Novos dados para o Paleolítico Superior final da Estremadura Portuguesa: resultados preliminares dos trabalhos arqueológicos de 1997-2003 na Lapa dos Coelhoos (Casais Martanes, Torres Novas)”. *Promontoria*, 2, 157-192.
- AMERICAN INSTITUTE FOR CONSERVATION - Code of Ethics and Guidelines for Practice. [AIC-Conservation-us.org, accedido 15 de Setembro de 2013 em: <http://www.conservationus.org/index.cfm?fuseaction=page.viewpage&pageid=1026>].
- BOULC'H, F.; HORNEBECQ, V. 2009 - Les ocres de Provence: de l'extraction à la toile. *L'actualité chimique*, 335.
- BIKIARIS, D.; SISTER DANILIA, S.; SOTIROPOULOU, O.; KATSIMBITI, E.; PAVLIDOU, A. P.; MOUTSATSOU, C.; Y. CHRYSOULAKIS 1999 - Ochre-differentiation through micro-Raman and micro-FTIR spectroscopies: application on wall paintings at Meteora and Mount Athos, Greece. *Acta Spectrochimica, Part A*, 56, 3–18.
- BRUNET, J.; CALLEDE, B.; ORIAL, G. 1982. Tarascon-sur-Ariège, grotte de Niaux : mise en évidence de charbons de bois dans les tracés Préhistoriques du Salon Noir. *Studies in Conservation*, 27, 173–179.
- BURGIO, L.; CLARK, R. J. H. 2001, Library of FT-Raman spectra of pigments, minerals, pigment media and varnishes, and supplement to existing library of Raman spectra of pigments with visible excitation. *Acta Spectrochimica, Part A*, 57, 1491-1521.
- BUZGAR, N., BUZATU, A.; SANISLAV, I. V. 2009 - The Raman study on certain sulfates. *Analele Stiintifice ale Universitatii "Al. I. Cuza"*, Iasi, Tome 55, 1, 5-23
- CABRERA, J. M. 1979. Les matériaux de peinture de la caverne d'Altamira. *Actes de la cinquième réunion triennale du comité de conservation de l'ICOM*, Zagreb 1–9.
- CHALMIN, E.; VIGNAUD, C.; SALOMON, H.; FARGES, F.; SUSINI, J.; MENU, M. 2006, Minerals discovered in Paleolithic black pigments by transmission electron microscopy and micro-X-ray absorption near-edge structure. *Applied Physics A*, 83, 213–18.
- CLARK, R. J. H.; CURRI, M. L. 1998. The identification by Raman Microscopy and X-ray diffraction of iron-oxide pigments and of the red pigments found on Italian pottery fragments. *Journal of Molecular Structure*, 440, 105–111.
- COTTE, M.; SUSINI, J.; METRICH, N.; MOSCATO, A.; GRATZIU, C.; BERTAGNINI, A.; PAGANO, M. 2006. Blackening of Pompeian Cinnabar Paintings: X-ray microspectroscopy analysis. *Anal Chem*, 78, 7484-7492.
- COLADO, H. 2006: Arte rupestre del valle del Guadiana. El conjunto de grabados del Molino Manzániz (Alconchel - Cheles, Badajoz). *Memorias de Odiana*, 4, EDIA, 559.
- COLADO, H. 2009: “Propuesta para la clasificación funcional y cronológica del arte rupestre esquemático a partir del modelo extremeño”. *Estudios de Prehistoria y Arqueología en homenaje a Pilar Acosta*, Universidad de Sevilla, 89-108.
- COLADO, H.; GARCIA, J. J. (eds.) 2005. *Arte rupestre en el Parque Natural de Monfragüe: el sector oriental. Corpus de Arte Rupestre en Extremadura*, vol. I. Consejería de Cultura, 283.
- CRANE 1990. *Bees and beekeeping: science, practice and world resources*. Comstock Publishing Association (Cornell University press) Ithaca, New York.
- EDWARDS, H. G. M.; NEWTON, E. M.; RUSS, J. 2000, Raman spectroscopic analysis of pigments and substrata in prehistoric rock art. *Journal of Molecular Structure*, 550–1, 245–56.
- ELIAS, M.; CHARTIER, C.; PRÉVOT, G.; GARAY, H.; VIGNAUD, C. 2006, The colour of ochres explained by their composition. *Materials Science and Engineering B*, 127, 70–80.
- FARIA, D. L. A.; LOPES, F. N. 2007, Heated goethite and natural hematite: can Raman spectroscopy be used to differentiate them? *Vibrational Spectroscopy*, 45:117–21.
- FORTEA, J.; HOYOS, M. 1999. La Table Ronde de Colombres et les études de protection et conservation en Asturies réalisées de 1992 à 1996. *Bulletin de la Société Préhistorique Ariège-Pyrénées*, 54: 235–242.
- FROST, R. L.; DING, Z.; RUAN, H.D. 2003, Thermal analysis of goethite. Relevance to Australian indigenous art. *Journal Thermal Anal Calorimetry*, 71:783–97.

- FROST, R. L. 2004. Raman spectroscopy of natural oxalates. *Analytica Chimica Acta*, 517, 207–214.
- GALLAGHER, K. 2011. Discoveries in Encaustic: A look through history, *The Journal of Undergraduate Research and Creative Activities for the State of North Carolina*, Randall, Library, Wilmington
- GOMES, H.; ROSINA, P.; PARVIZ, H.; SALOMON, T.; VACCARO, C. 2013 - Identification of pigments used in rock art paintings in Gode Roriso-Ethiopia using Micro-Raman spectroscopy. *Journal of Archaeological Science*, 40, 4073-4082. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jas.2013.04.017>.
- GRYGAR, T. J.; DEDECEK, P. P.; KRUIVER, M. J.; DEKKERS, P.; BEZDICKA, O.; HAMEAU, P.; CRUZ, V.; LAVAL, E.; MENU, M.; VIGNAUD, C. 2001. Analyse de la peinture de quelques sites postglaciaires du Sud-Est de la France. *l'Anthropologie*, 105, 611–26.
- GUINEAU, B.; LORBLANCHET, M.; GRATUZE, B.; DULIN, L.; ROGER, P.; AKRICH, R.; MULLER, F. 2001. Manganese black pigments in prehistoric paintings: the case of the black frieze of Pech Merle (France). *Archaeometry*, 43:211-225.
- HANESH, M. 2009. Raman spectroscopy of iron oxides and (oxy) hydroxides at low laser power and possible applications in environmental magnetic studies. *Geophysical Journal International*, 177, 941–948
- HERNANZ, A.; RUIZ-LOPEZ, J.; GAVIRA-VALLEJO, M.; MARTIN, S.; GAVRILENKOD, E. 2009. Raman Microscopy of prehistoric rock paintings from the Hoz de Vicente. *Minglanilla*, Cuenca, Spain: 1394–1399.
- HODGKISS, W.; LISTON, J.; GOODWIN, T.W.; JAMIKORN, M. 2010. The Isolation and Description of 2 Marine Micro-Organisms with Special Reference to Their Pigment Production. *Journal Gen. Microbiology*, 11:438-450.
- HRADIL, D.; GRYGAR, T.; HRADILOVA, J.; BEZDIC, P. 2003. Clay and iron oxide pigments in the history of painting. *Clay Science*, 22, 223– 236
- IRIARTE, E.; FOYO, A.; SÁNCHEZ, M. A.; SETIEN, J. 2009 The Origin and Geochemical Characterization of Red Ochres from the Tito Bustillo and Monte Castillo Caves (Northern Spain). *Archaeometry*, 51 (2): 231-251.
- LARocca, F. 2008 Grotta della Monaca. Una Miniera pre-protostorica di rame e ferro in Calabria. *Actas del XX Congresso Nazionale di speleologia*, Iglesias 27 -30 Aprile 2007 - Memoria del istituto italiano i speleologia, sII, Vol. XXI: 273-280.
- MARSHALL, L. J. R.; WILLIAMS, J. R.; ALMOND, M. J.; ATKINSON, S. D. M.; COOK, S. R.; MATTHEWS, W.; MORTIMOR, J. L. 2005, Analysis of ochres from Clearwell Caves: the role of particle size in determining colour. *Acta Spectrochimica Part A*, 61, 233–41.
- MARTINS, A.; RODRIGUES, A.; GARCIA Díez, M. 2004 - Arte esquemática do Maciço Calcário Estremenho: Abrigo do Lapedo I e Lapa dos Coelho, in: Ana Rosa Cruz e Luiz Oosterbeek (coord.). *Arkeos 15 – Perspectivas em diálogo: Arte Rupestre, Pré-história e Património*, CEIPHAR, 15 – 27
- MARTINS, A. 2007 – Arte Rupestre no concelho de Torres Novas: a Lapa dos Coelho. *Nova Augusta - Revista de Cultura*, nº 19, Ed. Município de Torres Novas. 377-388.
- MARTINS, A. 2012 - Antropização de um território: Arte Esquemática e povoamento no Arrifê da Serra de Aire e Candeeiros – dados preliminares. *Actas das IV Jornadas de Jovens em Investigação Arqueológica - JIA 2011, Promontoria Monográfica*, 16,I: 147-153.
- MARTINS, C. P.; ROSINA, P.; GOMES, H.; HOLAKOUEI, P.; VALONGO, P.; BENJAMIM, M. H.; DOMINGOS, Z.; OOSTERBEEK, L. (in Press) -"Análise de pigmentos das pinturas rupestres do abrigo de Dalambiri (Ebo, Angola)". *Actas das IX Jornadas de Arqueologia Ibero-americanas e I Jornadas de Arqueologia Transatlântica*, Criciúma, Brasil.
- MARTINS, C. P. 2012 - Território, comunidades tradicionais e arte rupestre da região do Ebo (Angola). *Actas das IV Jornadas de Jovens em Investigação Arqueológica (JIA 2011). Promontoria Monográfica*, Algarve, 1.16. 191-196.
- MARTINS, C. P., OOSTERBEEK, L., Projecto Ebo 2013 - A Investigação Arqueológica aliada ao Desenvolvimento local sustentável. *Actas do Colóquio Ciência nos Trópicos*. Lisboa: ICT. Actas digitais.
- MAZZOCCHIN, G. A.; AGNOLI, F.; MAZZOCCHIN, S.; COLPO, I. 2003 "Analysis of pigments from Roman wall paintings found in Vicenza". *Talanta*, 61/4. 565-572.
- MICHAELSEN, P.; EBERSOLE, T. W.; SMITH, N. W.; BIRO, P. 2000. Australian ice age rock art may depict Earth's oldest recordings of Shamanistic rituals. *Mankind. Quart*, 14. 131–146.
- MENU, M.; WALTER, P. 1996 Matières picturales et techniques de peinture. En: Brunet, J., Vouvé, J. (Eds.). *La Conservation des Grottes Ornées*. CNRS, Paris. 31-41.
- MOONEY, S. D.; GEISS, C.; SMITH, M. A. 2003. The use of mineral magnetic parameters to characterize archaeological ochres. *Journal of Archaeological Science*, 30. 511-523.
- NUEVO, M. J.; MARTÍN-SÁNCHEZ, A.; OLIVEIRA, C.; OLIVEIRA, J. 2012, "In situ Energy Dispersive X-ray Fluorescence Analysis of Rock Art Pigments from the 'Abrigo dos Gaivões' and 'Igreja dos Mouros' caves (Portugal)", *X-Ray Spectrometry*, 41, Wiley Online Library. 1-5.
- OSPITALI, F.; SMITH, D.; LORBLANCHET, M. 2006, Preliminary investigations by Raman microscopy of prehistoric pigments in the wall-painted cave at Roucadour, Quercy, France. *Journal of Raman Spectroscopy*, 37. 1063–71.
- PIKE, A. W. G.; HOFFMANN, D. L.; GARCIA-DÍEZ, M.; PETTITT, P. B.; ALCOLEA, J.; DE BALBIN, R.; GONZALEZ-SAINZ, C.; DE LAS HERAS, C.; LASHERAS, J. A.; MONTES, R.; ZILHÃO, J. 2012. "U-Series Dating of Paleolithic Art in 11 Caves in Spain". *Science* 336 (6087): 1409–1413. doi:10.1126/science.1219957.
- POMIES, M. P.; BARBAZA, M.; MENU, M.; VIGNAUD, C. 1999, Préparation des pigments rouges préhistoriques par chauffage. *l'Anthropologie*, 103 (4), 503–18.

- RIEDER, J. 1997. EGYPTIAN BLUE. IN. E.W. FITZHUGH (ED.) Artists' Pigments, A Handbook of their History and Characteristics, vol. 3, Washington National Gallery of Art: 23-45.
- ROSINA, P.; GOMES, H.; MARTINS, A.; OOSTERBEEK, L. 2013 - Caracterização de Pigmentos em Arte Rupestre. *ARKEOS n°34, Actas do 1º Congresso de Arqueologia do Alto Ribatejo. - Homenagem a José da Silva Gomes*. CEIPHAR, Tomar. 255- 262.
- TRUJILLO, J.; FALGUERES, C.; ROSINA, P.; OOSTERBEEK, L. 2010. Tecnología de la producción de los pigmentos en el arte rupestre colombiano: materiales y alteraciones. *Fundamentos IX - Global Rock Art - IFRAO*. Cris. Bucco. e. Mila Simões Abreu. Niéde Guídon. Brasil, Fundação Museu do Homem Americano. III. 563-588.
- VALLADAS, H., TISNÉRAT, N.; CACHIER, H.; ARNOLD, M. 1999 - Datation directe des peintures préhistoriques par la methode du carbone 14 en spectrometrie de masse par accelerateur. *Mémoires de la Société préhistorique française*, 26. 39-44.
- VANDENABEELE, P.; WEHLING, B.; MOENS, L.; EDWARDS, H.; DE REU, M.; VAN HOOYDONK, G. 2000. Analysis with Micro-Raman spectroscopy of natural organic binding media and varnishes used in art. *Analytica Chimica Acta*, 407. 261–274.
- WAINWIGHT, I. N.; HELWIG, K.; ROLANDI, D. S.; GRADIN, C.; PODESTÁ, M. M.; ONETTO, M; ASCHERO, C. A. 2002 - *Rock paintings conservation and pigment analysis at Cueva de las Manos and Cerro de los Indios, SantaCruz (Patagonia), Argentina*. 3th triennial meeting - Rio de Janeiro preprint Vol. II.
- 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. 2006. *Tintas e Vernizes*. São Paulo. 70.