

Natureza e processamento de pigmentos de pinturas rupestres

Hugo Gomes¹, Pierluigi Rosina² e Luiz Oosterbeek²

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 relacionados com a disponibilidade dos materiais geológicos, os aspetos culturais e os aspetos relacionados com a preservação e conservação, ou seja, a possibilidade de identificar, através de análises arqueométricas, somente parte dos pigmentos originalmente utilizados (p. ex: os componentes inorgânicos). Os estudos analíticos de pigmentos das pinturas rupestres têm como principal finalidade a identificação dos seus componentes químicos-mineralógicos. A determinação das matérias-primas que foram utilizadas no processamento dos pigmentos permite conhecer as tecnologias utilizadas na sua preparação.

Palavras-chave: Matérias-primas, Pigmentos, Arte Rupestre pintada, Arqueometria

Abstract: One of the most interesting aspects, of the several studies of rock art pigments, is the selection and manipulation of raw materials. These studies considered the geological aspects, relating it with the availability of raw materials, cultural aspects, and aspects related to preservation and conservation - the possibility to find only part of the originally pigments used (e.g. the inorganic components).

The main focus of the analytical research on the pigments is to identify their chemical-mineralogical components. Knowing the raw materials that were used in pigments allows understanding the technological innovations, essential for the development of human society adaptation strategies.

Keywords: Raw Materials, Pigments, Rock Art Painting, Archaeometry

¹ Doutorando em Quaternário, Materiais e Culturas, Departamento de Geologia, Universidade de Trás-os-Montes e Alto Douro, Vila Real, Portugal. E-mail: hugo.hugomes@gmail.com.

² Instituto Politécnico de Tomar. Grupo Quaternário e Pré-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.

1. Introdução

O estudo de pigmentos e matérias-primas em arqueologia é necessariamente interdisciplinar, envolvendo os componentes físico-químicos dos materiais, os componentes culturais e os antropológicos. A cor é recorrentemente utilizada como forma de expressão em populações de todo o Mundo. A sofisticação da arte encontrada nas paredes das grutas sugere o desenvolvimento de uma linguagem—capacidade de comunicar (Mithen 1988, Lewis-Williams *et al.* 1988, White 2003). Pretende-se com a multidisciplinaridade aferir os quadros de ocupação humana e dinâmicas culturais na Península Ibérica de modo mais efetivo, cruzando a informação crucial desenvolvida com base na investigação específica, alcançando assim melhores resultados. Estes são atingidos através da integração em sistemas de trabalho em colaboração constante, por exemplo como a Arte Rupestre e a Arqueometria. O estudo de todos os tipos de representações rupestres, as técnicas detalhadas de caracterização dos tipos figurativos e o desenvolvimento e aplicação de métodos científicos contribuem para uma investigação integrada.

A variedade das matérias-primas e das técnicas utilizadas na arte parietal é documentada desde o 3º Milénio a.C. pelas pinturas egípcias. Os artistas egípcios, ornamentavam os túmulos de paredes de calcário, que pintavam com uma primeira camada de gesso, em que depois aplicavam pigmentos pretos, vermelhos, amarelos, castanhos, azuis e verdes. Ao aplicar as cores e/ou misturando-as com pigmentos pretos e brancos, os artistas egípcios conseguiram uma grande gama de cores e tonalidades. Também vários minerais em pó foram utilizados nos seus cosméticos. Para os lábios era aplicado o ocre vermelho e para a maquilhagem dos olhos materiais diversos como: a Estibina (preto), a Malaquite (verde), a Azurite (azul escuro), a Turquesa (azul turquesa), e Lapis Lazuli (azul profundo).

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, pelo menos desde o Neolítico (p. ex. Larocca 2008). O vermelhão, feito a partir do cinábrio mineral foi usado para pintar o rosto da estátua de Júpiter, em Roma, durante significativos eventos. É ainda usado como pigmento em caligrafia chinesa (Feller 1986).

As questões mais relevantes na investigação arqueométrica da arte rupestre dizem respeito ao sistema de aprovisionamento utilizado e à evolução das técnicas de produção dos pigmentos.

2. Pigmentos

Os pigmentos são substâncias coloridas naturais ou artificiais, componentes essenciais das pinturas (Figura 1). Em biologia os pigmentos são as substâncias orgânicas que determinam a cor dos tecidos animais e vegetais.

Existe uma ampla variedade de materiais que permitem a produção de cores. Os pigmentos são frequentemente confundidos com os corantes. Estes últimos são substâncias geralmente solúveis em água, utilizadas 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 para a produção de quase todos os tipos de tintas são constituídos por pigmentos, aglutinantes, mordentes, solventes e aditivos (p.ex. resinas e óleos) (Burgio e Clark 2001).



Figura 1. Pigmentos Pré-históricos (óxidos naturais). Foto: Serviços Educativos do Museu de Arte Pré-histórica em Mação, Portugal.

Figure 1. Prehistoric Pigments (natural oxides). Photo: Educational services of Museum of Prehistoric Art in Mação, Portugal.

Os corantes são muito utilizados na indústria têxtil e os pigmentos são fundamentais para as pinturas (Yamanaka *et al.* 2006). Os pigmentos conferem cor por meio de uma simples dispersão física no meio a ser colorido. A produção de pigmentos pode ser alcançada por diversos métodos. Podem ser obtidos a partir de minerais por meio de técnicas de beneficição antes da sua utilização como pigmento.

Os pigmentos podem classificar-se como inorgânicos ou orgânicos e como naturais, artificiais ou sintéticos. Os pigmentos naturais inorgânicos estão disponíveis na forma natural como ocre, terras coloridas, etc. Os compostos mais frequentemente identificados nas pinturas rupestres são os óxidos metálicos. Por outro lado, os compostos orgânicos, muito frequentemente descritos nos registros 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 raro o reconhecimento dos orgânicos (Vandenabeele *et al.* 2000).

Os pigmentos inorgânicos apresentam uma excelente estabilidade química e térmica (Casqueira e Santos 2008), o que pode explicar a sua melhor conservação em relação aos de origem orgânica na arte pré-histórica. 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.

Um pigmento é considerado natural quando apenas sujeito a processos de natureza física (esmagamento, maceração). Os pigmentos 'artificiais' são obtidos através de processos físico-químicos, como por exemplo o tratamento térmico, que alteram a composição química

e mineralógica original. Os pigmentos naturais vêm sendo empregues desde a pré-história e são essencialmente de origem mineral. Muitos minerais podem ser usados como fonte de matéria-prima na produção de pigmentos ou aplicados diretamente nos painéis (Ana 1978, Furukawa *et al.* 2006).

Os pigmentos sintéticos são aqueles que não existem na natureza e são produzidos através da combinação de diferentes substâncias (o azul egípcio – um dos primeiros, do 3º milênio a.C – era obtido misturando areia quartzosa, compostos de cobre, carbonato de cálcio e o natrão) (Thomas 2000).

No que diz respeito aos pigmentos pré-históricos, os primeiros a serem utilizados pelo homem foram os “ocres”, termo que vem do grego e significa literalmente “amarelo”. A espécie química responsável pela cor do ocre amarelo é a goethite (óxido férrico monohidratado ($\text{FeO}(\text{OH})$) ou ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$)) (Elias *et al.* 2006). Através de moagem é produzido um pó amarelo, enquanto outras cores podem ser obtidas por meio de aquecimento (Barnett *et al.* 2006).

Atualmente, na arqueologia, a utilização do termo “ocre” passou a definir toda a panóplia das substâncias cromóforas inorgânicas, seja de coloração amarelada ou alaranjada, sejam avermelhadas (Elias *et al.* 2006).

Os pigmentos vermelhos das pinturas rupestres pré-históricas 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 (Fe_2O_3 , cor avermelhada), a goethite ($\text{FeO}(\text{OH})$, cor amarelada) e a magnetite (Fe_3O_4 , cor preta). Estes minerais e os outros óxidos de ferro encontram-se naturalmente misturados em diferentes proporções, o que faz variar a tonalidade da matéria-prima e a cor do pigmento resultante (Figura 2).



Figura 2. Óxidos de ferro naturais: Ocres.

Figure 2. Natural iron oxides: Ocres.

Entre as matérias-primas minerais que podem ser empregues como pigmentos, para além dos óxidos de ferro, destacam-se a manganite, a cromite, o quartzo, o feldspato, a monazite, a zirconite, o titânio e as micas (moscovite e biotite), entre outros (Nina 1999).

Os cromóforos orgânicos embora sejam referenciados desde os tempos históricos são de muito difícil preservação/conservação (Serrano *et al.* 2007), são assim por vezes identificados como colorantes, mas não utilizados como pigmentos.

Dos corantes naturais de origem orgânica pode destacar-se a purpurina, obtida de um molusco marinho, o múrice (*Haustellum brandaris*). Este valioso corante foi utilizado para

tingir as capas dos centuriões e senadores Romanos e, pela sua importância, foi sujeito a trocas comerciais (Casqueira e Santos 2008). Existe uma vasta bibliografia sobre plantas produtoras de corantes naturais, sendo que apenas um número limitado foi identificado até ao séc. XVIII devido às suas escassas capacidades de preservação e conservação. A extração dos corantes era feita a partir de diferentes partes das plantas: algumas eram utilizadas as folhas, enquanto noutras aproveitavam-se as flores, as raízes, os frutos, troncos ou sementes. Os corantes podiam ser extraídos através de processos complexos, que envolviam diversas operações, como maceração, destilação, fermentação, decantação, precipitação, filtração, etc. (Serrano *et al.* 2007).

Um corante de origem vegetal muito utilizado era o índigo natural, conhecido desde os egípcios até aos bretões, extraído da planta *Isatis tinctoria* (Angelini e Bertolaci 2006).

Da planta garança (*Rubia tinctorium*) extraem-se vários compostos colorantes, como a alizarina e a purpurina (não confundir-se com a purpurina de origem animal). Estas substâncias foram utilizadas pelo menos desde o 3º milénio a.C. para tingir tecidos e ainda hoje são usadas e comercializadas (Angelina *et al.* 1997, Derksen *et al.* 2002).

A alizarina é uma molécula colorante da família de antraquinona, que pode ser encontrada em muitas outras plantas e animais (Clementi *et al.* 2011, Rosi *et al.* 2010). Alguns exemplos de antraquinoides utilizados como pigmento em contexto arqueológico estão referidos em Clementi *et al.* (2011). Para uma boa introdução às plantas produtoras de antraquinoides, especialmente sobre *Rubia tinctorium*, consultar Sato *et al.* (1991), Derksen *et al.* (2002), Derksen *et al.* (2004).

O açafrão (*Crocus sativus*) é uma substância corante usada desde a antiguidade, principalmente no Próximo e Extremo Oriente. Ganhou grande popularidade na Europa onde foi cultivado desde a idade Média, sendo ainda hoje cultivado e usado no tingimento em amarelo para lã e seda. O açafrão também foi usado como pigmento em iluminuras na Europa, bem como na Índia e na Pérsia (Barkeshli 1999).

A urzela (*Roccella tinctoria*) é outra “planta tintureira”, na realidade um líquen, cujo conhecimento na arte do tingimento remonta possivelmente à civilização mesopotâmica, sendo referido por Theophrastus, filósofo e naturalista grego (371-287 a. C.), como originando uma cor muito mais bonita do que a púrpura. A partir deste líquen preparava-se uma tinteira cuja cor era de um vermelho-violáceo. A sua exploração económica foi uma importante fonte de rendimento para os Açores, tendo atingido o seu apogeu no século XVI (Faria 1991).

Também de origem orgânica é a maioria dos materiais que são ou foram utilizados como aglutinantes (Tabela 1). Estas substâncias incluem:

- A cera de abelha (em pinturas encáusticas)
- A caseína (proteína do leite) misturado com bórax
- A gema de ovo (em pinturas a têmpera)
- A goma-arábica (em aguarela; dissolve-se em água)
- Óleo de linhaça
- Resinas naturais
- Emulsão acrílica (para as tintas recentes, utilizadas desde 1934)

Os aglutinantes de origem orgânica são raramente identificados nas pinturas pré-históricas.

Tabela 1. Listagem dos variados componentes orgânicos/aglutinantes (Serrano *et al.* 2007).

Table 1. Listing of various organic / binder components (Serrano *et al.* 2007).

Aglutinantes	Origem	Exemplos
Óleos (Triglicéridos)	Vegetal	Linhaça, Nozes, Amêndoas, Girassol
Proteínas (aminoácidos)	Cola animal	Ossos, gelatina, pele
	Caseína	Leite
Resinas naturais	Ovos (colesterol)	Clara, gema, ovo inteiro
	Insetos	Goma
Ceras	Vegetais	Âmbar, copal, elemi
	Animais	Abelha, espermacete
Gomas	Vegetais	Goma-arábica, gomas mucilaginosas
Corantes	Animais	Carmim, cochililha (vermelhos – insetos) Purpura de tiro (moluscos)
Corantes	Vegetais	Garança (antraquinônico), Urucum, Açafraão

O exemplo de pigmento 'sintetizado' mais conhecido é o já referido *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 (Figura 3) e da civilização romana, embora tenha caído em desuso a partir do século IX (Riederer 1997).



Figura 3. Hieróglifos do túmulo de Nebamun: azul egípcio, considerado o primeiro pigmento sintético da humanidade.

Figure 3. Hieroglyphics from the Tomb of Nebamun: Egyptian blue, considered the first synthetic pigment of humanity.

A importância, tanto comercial quanto estética, dos corantes sintéticos somente cresceu no fim do século XIX, quando fabricantes de corantes sintéticos se estabeleceram na Alemanha, Inglaterra, França, Itália e Suíça, suprimindo as necessidades das indústrias que, na época, fabricavam tecidos, couro e papel. Nos anos de 1994 e 1995, as grandes corporações implantaram unidades fabris próprias ou em parcerias com fabricantes locais em diversos

países asiáticos, como China, Índia e Indonésia (Casqueira e Santos 2008).

O primeiro pigmento industrial quimicamente sintetizado foi obtido na Alemanha, em 1704, por Heinrich Diesbach. Esta foi uma descoberta casual: enquanto estava a produzir pigmento vermelho, usando potássio e outros álcalis, ao contaminar acidentalmente esta mistura com óleo animal obteve uma cor azul ao invés do vermelho que estava a tentar obter. O pigmento então obtido ficou conhecido como azul da Prússia (Barnett *et al.* 2006).

Posteriormente, com o aparecimento de novos processos de produção, a sua utilização declinou até ao seu quase total abandono.

Atualmente, muitos dos processos artesanais utilizados na produção de pigmentos estão quase completamente perdidos. No entanto, é inegável a importância das matérias-primas naturais motivada pela crescente consciencialização ecológica/ambiental, que impulsiona uma reutilização destes materiais como pigmentos, de modo a diminuir o impacto ambiental provocado pelos métodos sintéticos de produção (Furukawa *et al.* 2006). Por isso, a natureza das matérias-primas é um parâmetro de grande importância para a obtenção de pigmentos de alta qualidade e pureza da cor (Serrano *et al.* 2007).

3. Pigmentos na pré-história

As mais antigas e inequívocas evidências da utilização de pigmentos vêm dos sítios arqueológico das *Cavernas de Blombos*, em África (300km a Este de Cape Town) – 75.000 anos BP, e de Es-Skhul, em Israel (20km sul de Haifa) – 100.000 anos BP (Salomon *et al.* 2011).

Recentes descobertas na Península Ibérica incluem também conchas com resíduos de ocre no seu interior (Figura 4) e ferramentas de quartzito que presumivelmente foram empregues para macerar e moer o ocre nas conchas (Zilhão *et al.* 2010). Porém não foram identificadas evidências de carvão ou outros elementos orgânicos adicionados à mistura. A arte rupestre torna-se, sem dúvida, um fenómeno mundial com a difusão do *Homo Sapiens*. Na Europa torna-se amplamente difusa a partir do Paleolítico Superior (c. 30000 anos) e só é abandonada em épocas históricas.



Figura 4. Concha pintada com um pigmento laranja (Zilhão *et al.* 2010).

Figure 4. Shell pendant painted with an orange pigment (Zilhão *et al.* 2010).

Na Europa, as pinturas rupestres mais conhecidas estão localizadas em França, na famosa gruta de Lascaux, que foi descoberta em 1940 e contém mais de 300 pinturas pré-históricas, principalmente representações de animais (mamutes, leões, rinocerontes, cavalos e ursos). Há também signos e impressões de mãos, pintados com pigmentos vermelhos ou pretos. Na caverna de Pech Merle, descoberta em 1922, identificaram-se representações de mamutes, cavalos, renas, impressões de mãos e alguns antropomorfos.

Em Espanha, a emblemática gruta de Altamira, descoberta em 1869, é por vezes chamada de *Capela Sistina da Pré-História*, devido à localização das pinturas no teto da gruta. A maioria das pinturas Paleolíticas mostra bisontes, mas há também javalis, cavalos, cervos, etc. Mas, sem dúvida, as pinturas pré-históricas mais abundantes são as manifestações pictóricas associadas ao agropastoralismo do Neolítico e Calcolítico.

A arte esquemática da Península Ibérica está sinteticamente dividida em duas grandes áreas principais (Arte Esquemática Ocidental e a Arte Levantina), existindo outros pequenos núcleos mais dispersos. Iconograficamente são heterogéneas (Collado 2006, 2009, Garcia Arranz *et al.* 2012) mas similares na escolha dos elementos cromóforos (essencialmente tonalidades avermelhadas) e nas técnicas de aplicação. Os elementos diferenciadores no que diz respeito aos pigmentos podem estar relacionados com os diferentes tipos de substratos geológicos e a consequente disponibilidade das matérias-primas, em particular na arte levantina em que parece estar presente uma maior variação cromática nos vermelhos e presença mais recorrente de pigmentos de cor branca e preta.

Enquanto estilisticamente as representações pictóricas das diferentes sociedades agropastoris na Ibéria apresentam variações notórias (Garcia Arranz *et al.* 2012), as cores e os pigmentos parecem ser mais repetitivos. Efetivamente, a cor mais utilizada sobretudo no Oeste Peninsular é o vermelho, de origem mineral, sendo mais raros pigmentos de outras colorações como os pretos e os brancos.

4. Métodos de análise

As análises de pigmentos utilizados em pinturas pré-históricas foram introduzidas na investigação arqueológica no fim do séc. XIX e princípio do séc. XX. Os primeiros componentes a ser identificados foram os óxidos de ferro e manganês como componentes principais das pinturas vermelhas e pretas. Estas primeiras análises formam a base da hipótese da utilização de óxidos de ferro, manganês ou carvão como pigmentos comuns para o desenvolvimento das pinturas paleolíticas.

Com a evolução tecnológica, as análises modernas de pigmentos podem ser divididas cronologicamente em duas fases. A primeira fase durou uma década, desde o estudo de ocre das grutas de Altamira (Cabrera 1979) e Lascaux (Couraud e Laming-Emperaire 1979, Ballet *et al.* 1979) até à análise de pigmentos em Niaux (Brunet *et al.* 1982) e Marcenac Cougnac (Lorblanchet *et al.* 1988). Estes casos foram assim o ponto de partida para uma prática hoje desenvolvida. A segunda fase, ainda em curso, na qual a multidisciplinaridade e a utilização de diferentes métodos, tornou-se uma das estratégias essenciais na investigação em arte rupestre.

Os resultados dos estudos sobre os pigmentos permitiram identificar os componentes das pinturas pré-históricas e mostram sinais de grande interesse para a compreensão das técnicas utilizadas e dos métodos da sua aplicação, não sendo porém fácil descobrir as

“receitas”, em particular os ligantes eventualmente utilizados. Refira-se que a existência de ligantes de origem orgânica é importante pois possibilitam as datações absolutas (Valladas *et al.* 1999, Trujillo *et al.* 2010, Pike *et al.* 2012).

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 voltamperométricas (Grygar *et al.* 2001), difração de raios X (Clark e Curri 1998, Pomiès *et al.* 1999, Mazzocchin *et al.* 2003, Boulc’h e 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, Hanesch 2009), microfluorescência de raios X, microscopia eletrônica de transmissão (TEM) (Faria e Lopes 2007), microscopia de varrimento eletrônico (SEM), indução de partículas de emissão de raios X (PIXE), entre outras.

Tabela 2. Composição química e as cores apresentadas por alguns dos óxidos naturais mais utilizados como pigmentos.

Table 2. Chemical composition and colors presented by some of the most common natural oxides used as pigments.

Cor	Componente	Fórmula	Varição de Cor
Vermelho	Óxido de Ferro III	$\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$	Amarelo-Azul
Amarelo	Hidróxidos de Ferro	$\alpha - \text{FeOOH}$	Verde-Vermelho
Preto	Óxido de Ferro II e III	Fe_3O_4	Azul-Vermelho
Castanho	Óxido de ferro	Misturas	---
Verde	Óxido de Cromo	Cr_2O_3	Azul-Amarelo
Azul	Óxido de Cobalto	$\text{Co}(\text{Al}, \text{Cr})_2\text{O}_4$	Vermelho-Verde

5. Processos de produção

Por processo de produção entende-se as fases através das quais se obtém a transformação da matéria-prima em produto final. Para a produção de pigmentos esta transformação pode ser quase inexistente, aquando da utilização direta de uma substância colorante, ou pode envolver vários passos químicos ou mecânicos e incluir diferentes matérias-primas, como por exemplo para a realização do azul Egípcio, já referido anteriormente.

Entre os processos mais comuns podemos considerar: os de origem mecânica (esmagamento, maceração, etc.), reconhecíveis, por exemplo, com o SEM; os de alteração físico-química (tratamento térmico), reconhecíveis com variados métodos como a espectroscopia Raman, difração de Raios X, etc.; os processos encáusticos (que envolvem a cera e ácidos gordos), reconhecíveis com a espectroscopia Raman, cromatografia gasosa; e finalmente os de mistura (seja entre elementos inorgânicos, seja de orgânicos), mais utilizados nos tempos históricos.

As técnicas de análise permitem a caracterização mineralógica e química da maioria dos pigmentos de origem inorgânica, mas os processos de produção de pigmentos descritos nas fontes históricas e/ou etnográficas incluem a presença de aglutinantes/mordentes de origem

orgânica, que são raramente 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).

Assim como a natureza química, a granulometria (tamanho e distribuição de partículas) é de grande importância, pois influencia a cinética das reações entre os componentes que atuam na formação dos pigmentos. Dentro deste contexto, os minerais não podem ser utilizados para produção de pigmentos na forma como são encontrados na natureza. Existem algumas etapas (p. ex., amostragem, homogeneização) a serem seguidas para a preparação destes materiais que são de fundamental importância para que o material atenda aos requisitos para aplicação como pigmento ou matéria-prima do processamento do pigmento (Luz 2002).

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, Chalmers *et al.* 2006, Hodgkiss 2010). Entre as evidências arqueológicas de tais práticas técnicas tem-se, por exemplo o caso de *Les Maîtreaux*, França, onde a goethite foi tratada com aquecimento a fim de produzir hematite (Salomon 2009). Da mesma forma, Pomiès *et al.* (1999) identificaram goethite aquecida na *Grotte Abri Moulin* em Troubat, um sítio pré-histórico dos Pirenéus. Também os materiais escavados na *Grotte de Qafzeh* (Israel) apresentavam um tratamento térmico (Salomon *et al.* 2012). Mas a questão do intencional tratamento térmico de material de coloração amarela permanece em aberto (Godfrey-Smith *et al.* 2004).

Os pigmentos pretos são constituídos essencialmente por carbono e geralmente preparados por calcinação de madeira (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). No entanto, existem também pigmentos pretos de origem mineral, como o óxido de manganês (MnO) (Menu e Walter 1996, Fortea e Hoyos 1999, Guineau *et al.* 2001) ou misturas deste óxido com carvão (Menu e Walter 1996).

Para os pigmentos brancos, os materiais pictóricos apresentam uma maior variedade, sendo recorrente os materiais carbonáticos e também de origem orgânica (p. ex. cera de abelha) (Martins *et al.* 2014, Gomes *et al.* 2013a, 2013b).

O processo encáustico aplicado à cera de abelha derretida é descrito na literatura grega e romana e começou a ser utilizado há mais de 2 mil anos na realização de retratos egípcios e romanos, sendo o seu uso é relatado até ao período medieval (Gallagher 2011). Este processo inclui duas diferentes técnicas: uma chamada *hot wax* (cera quente), e outro *Punic wax* (cera púnica). Uma vez preparados os pigmentos, estes podem ter sido misturados com outras substâncias e aplicados sobre as superfícies da madeira com um pincel. Não se pode afirmar exatamente quais os componentes adicionados à base de cera, uma vez que existiam várias fórmulas e uma série de diferentes técnicas de aplicação. Os métodos de cera fria relatados na história antiga indicam que as “receitas” são muito semelhantes para a Cera púnica (Plínio e Dioscórides). Estes descrevem o processo onde a cera de abelha é cozida em água salgada e, em seguida, filtrada para remover as impurezas. Seguidamente, a cera seria deixada ao sol ou à lua (conforme as fontes) por vários dias. Depois disso, a cera necessita de ser saponifica-

da por adição de carbonato de hidrogénio e sódio (bicarbonato de sódio). O produto obtido é, mais tarde, drenado através de uma gaze, e a cera é assim enxaguada em água morna e finalmente seca ao ar. Em seguida, provavelmente, teria sido temperada, através da mistura com outros ingredientes naturais, como por exemplo, óleo de linhaça (para melhorar e ajudar a manter a cera fluida) ou gema de ovo (para melhorar a adesão ao suporte e acrescentar resistência à cera). Doxiadis (1995) disponibilizou um excelente livro de referência onde se apresentam magníficas fotografias e descrições dos processos de aplicação de pigmentos compostos por cera de abelha.

Na arte rupestre, a utilização de cera de abelha é bem conhecida na Austrália e tem cronologia de pelo menos 4.000 anos BP (van der Weerd 2004, Aubert 2012). Em alguns contextos Africanos também é repostado o uso de cera de abelha, no entanto, os vários exemplos conhecidos são considerados relativamente recentes. Lofrumento *et al.* (2011) identifica a cera de abelha num sítio na Etiópia – Errer Kimiet I – onde não foram realizadas datações absolutas. Em Gomes *et al.* (2013a) foram caracterizados, por métodos de análise arqueométrica, os pigmentos de Gode Roriso, na Etiópia (Figura 5), onde se identificou a cera de abelha como constituinte dos pigmentos brancos. Os recentes resultados das datações absolutas, para os mesmos, apontam para uma cronologia em torno de 1.000 anos BP (Rosina *et al.* 2014).

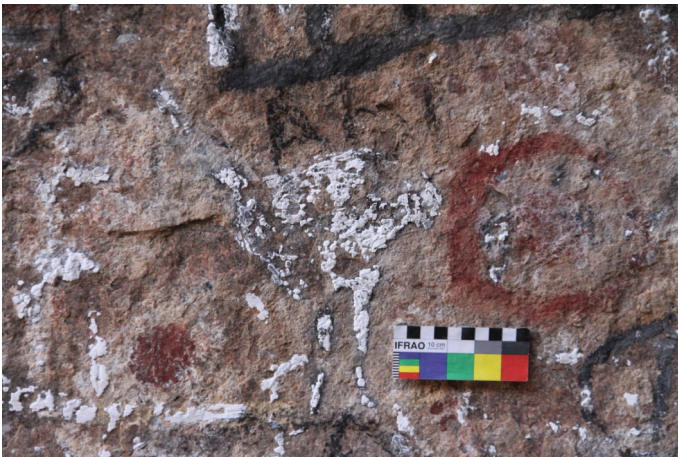


Figura 5. Pinturas rupestres do Abrigo Gode-Roriso, Etiópia (Gomes et al. 2013).

Figure 5. Cave paintings from the Shelter Gode-Roriso, Ethiopia (Gomes et al. 2013).

6. Os pigmentos da Península Ibérica

Na Península Ibérica, para além dos estudos realizados sobre os pigmentos de Altamira, foram recentemente executados variados outros estudos arqueométricos. Em particular, sobre os pigmentos que compõem os painéis pictóricos da arte esquemática (Figura 6) ou de Arte Levantina Holocénica. Foram utilizadas diferentes técnicas, incluindo aparelhos portáteis de microfluorescência de raios X (p.ex. Nuevo *et al.* 2012). Um exemplo de aplicação de várias análises metodológicas é descrito em Mas *et al.* (2013).

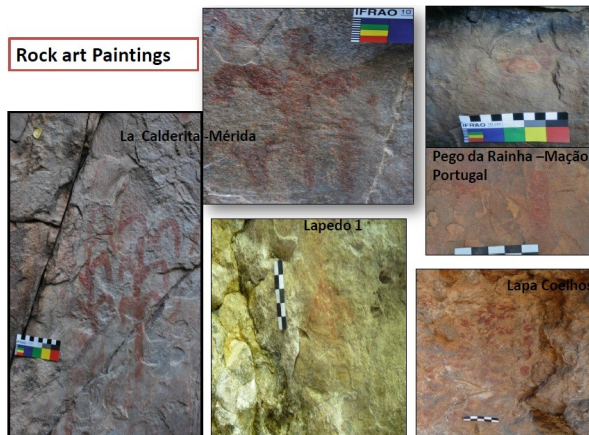


Figura 6. Pinturas rupestres de vários abrigos com arte pintada esquemática ibérica.

Figure 6. Cave paintings from various Iberian shelters with schematic art.

Os autores deste capítulo desenvolveram nos últimos cinco anos investigação orientada para o estudo analítico das pinturas rupestres na Península Ibérica e no Brasil, Etiópia e Angola. O trabalho de caracterização mineralógica dos pigmentos e matérias-primas existentes em vários abrigos Ibéricos com arte pintada esquemática (Figura 7) foi desenvolvido a partir de vários projetos de investigação (*Rupscience*, *RupTejo*, "Abrigos com Arte Esquemática Pintada do Centro de Portugal"). Estes estudos foram desenvolvidos num âmbito multidisciplinar. O objetivo principal foi a caracterização dos materiais utilizados e os processos de preparação dos pigmentos de arte rupestre (Gomes *et al.* 2013a, 2013b, Rosina *et al.* 2013). Envolveram, nomeadamente, a composição mineralógica dos pigmentos e a natureza das matérias-primas adotadas, os processos de degradação das pinturas, a identificação de micro-organismos que sobrepõem os painéis pintados e uma contextualização geológica e arqueológica dos processos de produção dos pigmentos.

Através deste estudo podemos aproximar-nos do universo sócio-cultural das comunidades pré-históricas. Efetivamente, a utilização das matérias-primas e, sobretudo, das diferentes técnicas de preparação pode corresponder a determinados padrões de antropização que podem ser simbolicamente e objetivamente distintos. Por isso, o estudo analítico dos materiais desta realidade arqueológica (arte rupestre) possibilita o estabelecimento de fases diagnósticas a nível de produção e execução.

Como anteriormente referido, a recolha das amostras é provavelmente a etapa mais delicada deste processo, devido a sua natureza invasiva e destrutiva. De consequência, as análises são efetuadas somente numa mínima parte dos conjuntos pictóricos. A utilização dos aparelhos portáteis pode ajudar na seleção das amostras a retirar para a aplicação dos aparelhos laboratoriais, factualmente mais precisos.

Entre os sítios em território português analisados pelos autores podemos referir: Pego da Rainha em Mação, dois abrigos do Maciço Calcário Estremenho (Abrigo do Lapedo 1 em Leiria, Lapa dos Coelhoos em Torres Novas). São núcleos de abrigos de elevada importância



Figura 7. Exemplos de pigmentos de arte rupestre esquemática na Península Ibérica.

Figure 7. Samples of schematic art pigments from the Iberian Peninsula.

para a caracterização da arte esquemática em Portugal, quer pela diversidade temática e iconográfica, quer pelas diferentes técnicas de execução empregues. Em Espanha, estudaram-se os abrigos de *La Calderita* em Badajoz, *Friso del Terror* no Parque Nacional de Monfrague em Cáceres (Figura 6).

As pinturas rupestres deste conjunto de abrigos enquadram-se perfeitamente no estilo artístico denominado arte rupestre esquemática cuja atribuição cronológica se estende desde o início do período Neolítico até à Idade do Bronze (Martins *et al.* 2004, Collado 2006, 2009, Martins 2007).

São abrigos de arte rupestre de ar livre com uma visão panorâmica do território com pinturas em painéis. Estes abrigos na Península Ibérica estão classificados como abrigos de Arte Esquemática e cronologicamente atribuídos ao período agro-pastoril. Trata-se de um conjunto iconográfico caracterizado por motivos de carácter eminentemente simbólico (estruturados em três grandes grupos tipológicos: figuras antropomórficas, zoomórficas e esquemáticas). Todas as figuras identificadas nos abrigos estudados apresentam uma coloração vermelha.

Na interpretação dos resultados da análise de nódulos de “ocres”, na área do abrigo do Pego da Rainha em Mação, levanta-se a questão do porquê de se ter possivelmente aplicado um tratamento térmico. A escolha desta técnica não parece estar relacionada com a presença/ausência das matérias-primas (hematite e/ou goethite).

Por outro lado, em La Calderita, para os pigmentos vermelhos, avermelhados e laranjas, foi utilizada a goethite ou a hematite. Em Monfrague, para o vermelho, foi usado hematite pura, sendo a coloração a mais avermelhada de todas as pinturas analisadas nestes sítios. A análise microestratigráfica da pintura permitiu identificar acreções de carvões na superfície, provavelmente resultado de incêndios naturais posteriores.

As técnicas de produção de pigmentos identificadas sobre os sítios analisados na Península Ibérica não estão diretamente correlacionados com a cronologia nem com o estilo pictórico (Arte Esquemática). Assim, a preparação de pigmentos deve ser o resultado de uma escolha da técnica adotada para uma finalidade ainda desconhecida.

Numa análise preliminar, foi possível identificar o substrato, a composição mineral dos

pigmentos (óxidos + argilas, i.e., "ocre"), ligante orgânico (?), acreções (oxalatos) e concreções. Os produtos de alteração (oxalatos e fosfatos) derivam da ação biológica de líquenes e da mineralização de excrementos de aves (Buzgar *et al.* 2009).

A utilização do tratamento térmico reconhecido na produção de pigmentos vermelhos no Pego da Rainha pode não estar associada somente com a tonalidade da cor vermelha desejada, mas relacionada com a inclusão de outras substâncias (aglutinantes, ligantes, mordentes) (Vanhaeren e D'Errico 2002).

O estudo de biocolonizadores (líquenes, briófitas e fungos) revelou uma maior representação de espécies de líquenes crustosos, que apresentam maior penetração das hifas no substrato, resultando numa maior aceleração da fragmentação dos painéis rochosos e consequente destruição das pinturas rupestres (Gomes *et al.* 2011).

As análises mineralógicas realizadas em pinturas Ibérica 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, como demonstrado pelos resultados das análises realizadas em ocre naturais. De facto, o elemento mineral mais recorrente foi a hematite, seguido da goethite, como se pode ver na Tabela 3.

Tabela 3. Resultados arqueométricos de amostras de pigmentos de arte rupestre esquemática da Península Ibérica analisados pelos autores deste capítulo. Legenda: PR: Pego da Rainha; OC: ocre; LC: La Calderita; Et: Gode Roriso na Etiópia.

Table 3. Archaeometric data for schematic rock art sampled pigments from the Iberian Peninsula analyzed by the authors of this chapter. Caption: PR: Pego da Rainha; OC: ocher; LC: La Calde-rita; Et: Gode Roriso, Ethiopia.

Amostras	Descrição	Cor	Resultado	Interpretação
PR1	Pigmento	Avermelhado	Hematite + Magnetite + Carvão	Ocre aquecido
PR2	Pigmento	Avermelhado	Hematite + Magnetite + Carvão	Ocre aquecido
OC1 PR	Ocre natural	Avermelhado	Hematite	Ocre natural
OC2 PR	Ocre natural	Negro	Hematite	Ocre natural
OC3 PR	Ocre natural	Castanho	Goethite/ Lepidocrocite	Ocre natural
OC5 PR	Ocre natural	Avermelhado	Hematite	Ocre natural
Monfrague	Pigmento	Vermelho	Hematite	Hematite pura
LC 5	Pigmento	Laranja	Goethite	Ocre natural
LC7	Pigmento	Vermelho	Hematite; Carvão	Ocre + Carvão (posterior)
LC9	Pigmento	Avermelhado	Magnetite; Goethite	Ocre natural
LC12	Pigmento	Avermelhado	Goethite	Ocre natural
Ocre LC	Ocre natural	Amarelo	Goethite	Ocre natural
Lapa Coelhos	Pigmento	Vermelho	Hematite	Ocre natural
Ocre Lapa Coelhos	Ocre escavação	Castanho	Hematite	Ocre natural
Lapedo_1	Pigmento	Vermelho	Hematite	Hematite
Et-1	Pigmento	Vermelho	Hematite + Magnetite + Carvão	Ocre aquecido
Et -2	Pigmento	Branco	Cera de Abelha	Cera de abelha encaustica
Et -3	Pigmento	Preto	Carvão	Carvão

O único elemento mais relacionado com as especificidades geológicas do Maciço Antigo é representado pelo Cinábrio, o qual se apresenta com colorações avermelhadas e relacionado sobretudo com enterramentos em sepulcros de épocas mais recentes – Calcolítico e Idade do Bronze em Portugal e Espanha (Hunt-Ortiz *et al.* 2011). Este mineral continuou a ser utilizado na época Romana (Cotte *et al.* 2006) e recente.

Embora as substâncias acima mencionadas apresentem colorações distintas quando encontradas isoladamente em estado puro, tornam-se dificilmente distinguíveis a olho nu, seja na forma de pigmento seja nos ocre naturais (Figura 8). Os resultados das análises de pigmentos vermelhos reconhecidos nos vários abrigos demonstraram que foram produzidos com diferentes substâncias (essencialmente hematite ou goethite) ou submetidos a tratamentos de preparação diferentes (p. ex. tratamento térmico, esmagamento, etc). A presença de outros óxidos de ferro pode ser diagnóstica na definição das técnicas de produção (como no caso da magnetite) e da proveniência do material ou da sua alteração (lepidocrocite).

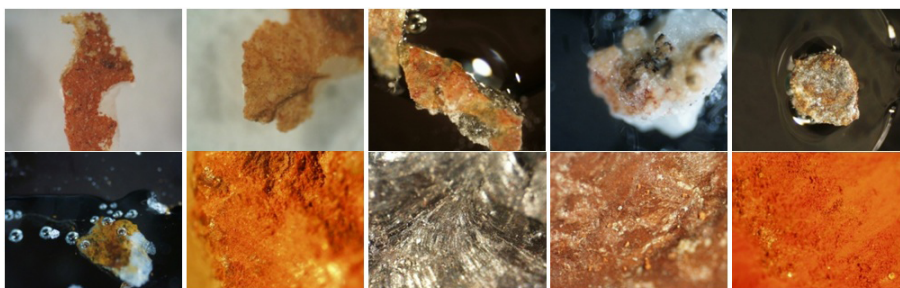


Figura 8. Amostras de pigmentos e ocre observadas ao microscópio óptico.

Figure 8. Samples of schematic art pigments and ochre observed with the optical microscope.

Somente num caso, nas nossas análises, foi possível distinguir os produtos de alteração (Glushinskite e Hannayte) que recobrem as pinturas, e que são quase seguramente derivados de processos de natureza orgânica (líquenes e guano). Pelo contrário, não foram identificadas substâncias orgânicas nos pigmentos. Esta ausência de matéria-orgânica pode ser explicada por um lado pelas limitações dos aparelhos de análise utilizados, por outro, pelas já referidas dificuldades de conservação destas substâncias. Efetivamente, embora nos registos etnográficos seja referido a utilização de pigmentos de origem vegetal, estes são muito raramente identificados analiticamente nos pigmentos de arte rupestre e só são reconhecidos nos pigmentos utilizados na indústria têxtil de períodos mais recentes (Egipto e romano) (Szostek *et al.* 2003).

Em síntese, comparando os resultados das análises de pigmentos vermelhos na Península Ibérica com outros contextos, as matérias-primas mais utilizadas continuam a ser a hematite e secundariamente a goethite. As variações mais significativas estão relacionadas com os pigmentos pretos e brancos, cuja origem, mineral ou orgânica, está sempre relacionada com a disponibilidade da matéria-prima (para os minerais) ou do conhecimento técnico (especialmente no caso dos orgânicos).

Referências

- Ana J.D. 1978. Manual de Mineralogia. Editora LTC, Rio de Janeiro.
- Angelini L.G., Bertolaci M. 2006. Response of Woad (*Isatis Tinctoria* L.) to different irrigation levels to optimize leaf and indigo production. In: Santini, A., Lamaddalena, N., Severino, G., Palladino, M. (Eds.), *Options Méditerranéennes, Irrigation in Mediterranean Agriculture: challenges and innovation for the next decades*. CIHEAM, Bari: 185-192.
- Angelina L.G., Pistelli L., Belloni P., Bertoli A., Panconesi S. 1997. *Rubia tinctorum* a source of natural dyes: agronomic evaluation, quantitative analysis of alizarin and industrial assays. *Industrial Crops and Products* 6: 303-311.
- Aubert M. 2012. A review of rock art dating in the Kimberley, Western Australia. *Journal of Archaeological Science* 39: 573-577.
- Ballet O., Bocquet A., Bouchez R., Coey J.M.D., Cornu A. 1979. Étude technique des poudres colorées de Lascaux. In: Leroi-Gourhan, A., Allain, J. (Eds.), *Lascaux inconnu. XII supplément à Gallia Préhistoire. Éditions du CNRS, Paris: 171-174*.
- Barkeshli M. 1999. The presence of saffron in Persian miniature paintings and its use as inhibitor for the destructive effects of verdigris. *ICOM Committee for Conservation 12th Triennial Meeting, Lyon, II: 489-495*.
- Barnett J.R., Miller S., Pearce E. 2006. *Colour and Art: a Brief History of Pigments*. *Optics & Laser Technology* 38: 445-453.
- Bikiaris D., Sister Daniilia S., Sotiropoulou O., Katsimbiti E., Pavlidou A.P., Moutsatsou C., Chrysoulakis Y. 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.
- Boulch F., Hornebecq V. 2009. Les ocres de Provence: de l'extraction à la toile. *L'Actualité chimique* 335: 30-35.
- Brunet J., Calède B., Oriol 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" 55: 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.
- Casqueira R.G., Santos S. F. 2008. *Pigmentos Inorgânicos: propriedades, métodos de síntese e aplicações*. Série Rochas e Minerais Industriais, CETEM/MCT, 12, Rio de Janeiro.
- 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.
- Clementi C., Laurenzi Ciocan M., Tabasso M., Conti C., Brunetti B.G., Miliani C. 2011. Non-invasive and micro-destructive investigation of the domus aurea wall painting decorations. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 401:1815-1826.
- Collado H. 2006. *Arte rupestre del valle del Guadiana. El conjunto de grabados del Molino Manzánec (Alconchel - Cheles, Badajoz)*. *Memorias de Odiana* 4: 1-559.
- Collado H. 2009. Propuesta para la clasificación funcional y cronológica del arte rupestre esquemático a partir del modelo extremeño. In: *Estudios de Prehistoria y Arqueología en homenaje a Pilar Acosta*. Universidad de Sevilla, Sevilla: 89-108.

- Cotte M., Susini J., Metrich N., Moscato A., Gratzu C., Bertagnini A., Pagano M. 2006. Blackening of Pompeian Cinnabar Paintings: X-ray microspectroscopy analysis. *Anal. Chem.* 78: 7484-7492.
- Couraud C., Laming-Empeaire A. 1979. Les colorants. In: Leroi-Gourhan, A., Allain, J. (Eds.), *Lascaux inconnu. XII supplément à Gallia Préhistoire*. Éditions du CNRS, Paris: 152–169.
- Derksen G.C.H., Harm A.G. Niederländer, Teris A. Van Beeka. 2002, Analysis of anthraquinones in Rubia tinctorum L. by liquid chromatography coupled with diode-array UV and mass spectrometric detection. *Journal of chromatography A* 978: 119–127.
- Doxiadis E. 1995. *The Mysterious Fayum Portraits: faces from Ancient Egypt*. Thames and Hudson, London.
- 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: 245–256.
- 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.
- Faria M. 1991. As plantas tintureiras. *Oceanos* 6: 66-78.
- Feller R.L. 1986. *Artists' Pigments. A handbook of their history and characteristics*. National Gallery of Art, Cambridge University Press, Cambridge.
- 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. 2004. Raman spectroscopy of natural oxalates. *Analytica Chimica Acta* 517: 207-214.
- 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.
- Furukawa S., Masui T., Imanaka N. 2006. Synthesis of New Environment-Friendly Yellow Pigments, *Journal of Alloys and Compounds* 418: 255-258.
- Gallagher K. 2011. Discoveries in Encaustic: A Look through History. *Explorations - Humanities and Fine Arts*.
- Garcia Arranz J.J., Collado Giraldo H., Nash G.H. 2012. El problema “Levantino”: Arte rupestre postpaleolítico en la Península Ibérica. *Archaeolingua*, Bucharest.
- Godfrey-Smith D.I., Ilani S. 2004. Past Thermal history of Hematite fragments from Qafzeh Cave deduced from thermal activation characteristics of the 110°C TL peak of enclosed quartz grains. *Revue d'Archaeometrie* 28: 185-190.
- Gomes H., Rosina P., Oosterbeek L. 2013b. Pigmentos pré-históricos na Península Ibérica: caracterização e técnicas de produção. In *Arqueologia em Portugal – 150 anos. Associação dos arqueólogos portugueses – Lisboa*. 523-526. (CD-Artigo61)
- Gomes H., Rosina P., Santos L. 2011. Analysis and Characterization of the Micro-Biological colonization of Rock Shelters with Prehistoric Paintings in Portugal. *Revista Iniciação Científica* 9: 1678-7706.
- Gomes H., Rosina P., Parviz H., Salomon T., Vaccaro C. 2013a. Identification of pigments used in rock art paintings in Gode Roriso-Ethiopia using Micro-Raman spectroscopy. *Journal of Archaeological Science* 40: 4073-4082.
- Grygar T.J., Dedecek P.P., Kruiver M.J., Dekkers P., Bezdzicka 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.
- Hanesch 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.
- 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
- Hunt-Ortiz M.A., Consuegra-Rodriguez S., Rio-Espanol .P.D., Hurtado-Perez V.M., Montero-Ruiz I. 2011. Neolithic and Chalcolithic –VI to III millennia BC– use of cinnabar (HgS) in the Iberian Peninsula: analytical identification and lead isotope data for an early mineral exploitation of the Almadén (Ciudad Real, Spain) mining district. In: Ortiz, J.E., Pucho, O., Rábano, I., Mazadiego, L.F. (Eds.) *History of Research in Mineral Resources. Cuadernos del Museo Geominero*, 13, Instituto Geológico y Minero de España, Madrid: 3-13.
- Iriarte E., Foyo A., Sánchez M.A.Y Setien J. 2009. The Origin and Geochemical Characterization of Red Ochres from the Tito Bustillo and Monte Castillo Caves (Northern Spain). *Archaeometry* 51: 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 dell' istituto italiano di speleologia*, sII, XXI, Bologna: 273-280.
- Lewis-Williams J., Dowson T., Bahn P., Bandi H., Bednarik R., Clegg J., Consens M., Davis W., Delluc B., Delluc G., Faulstich P., Halverson J., Layton R., Martindale C., Mirimanov V., Turner C., Vastokas J., Winkelman M., Wylie A. 1988. The Signs of All Times: Entoptic Phenomena in Upper Palaeolithic Art. *Current Anthropology* 29: 201-245.
- Lofrumento C., Ricci M., Bachechi L., Feo D., Castellucci E.M. 2011. The first spectroscopic analysis of Ethiopian prehistoric rock painting. *Journal of Raman Spectroscopy* 43: 809–816.
- Lorblanchet M., Labeau M., Vernet J.L. 1988. Première étude des pigments des grottes ornées quercinoises. *Préhistoire quercinoise* 3: 79–94.
- Luz A.B. 2002. Tratamento de Minérios. CETEM/MCT, Rio de Janeiro.
- Marshall L.J.R., Williams J.R., Almond M.J., Atkinson S.D.M., Cook S.R., Matthews W., Mortimore 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. 2007. Arte Rupestre no concelho de Torres Novas: a Lapa dos Coelhos, Nova Augusta. *Revista de Cultura* 19: 377-388.
- Martins A., Rodrigues A., Garcia Díez M., 2004. Arte esquemática do Maciço Calcário Estremenho: Abrigo do Lapedo I e Lapa dos Coelhos. In: A. Rosa Cruz, L. Oosterbeek (Coord.), *Arkeos 15 – Perspectivas em diálogo: Arte Rupestre, Pré-história e Património*. CEIPHAR, Tomar: 15 – 27.
- Martins C.P., Rosina P., Gomes H., Holakooei P., Valongo P., Benjamim M.H., Domingos Z., Oosterbeek L. 2014. Análise de pigmentos das pinturas rupestres do abrigo de Dalambiri (Ebo), um novo passo na investigação arqueológica em Angola. *Actas das IX Jornadas de Arqueologia Ibero-americanas e I Jornadas de Arqueologia Transatlântica*, Criciúma: 129-145.
- Mas M., Jorge A., Gavillán B., Solís M., Parra E., Pérez P.P. 2013. Mineda rock shelters (Albacete) and post-palaeolithic art of the Mediterranean Basin in Spain: pigments, surfaces and patinas. *Journal of Archaeological Science* 40: 4635-4767.
- Mazzocchin G.A., Agnoli F., Mazzocchin S., Colpo I. 2003. Analysis of pigments from Roman wall paintings found in Vicenza. *Talanta* 61: 565-572.
- Menu M., Walter P. 1996. *Matières picturales et techniques de peinture*. In: Brunet, J., Vouvé, J. (Eds.), *La Conservation des Grottes Ornées*. CNRS, Paris: 31-41.
- Mithen S. 1988. Looking and learning: Upper Paleolithic art and information gathering. *World Archaeology* 19: 297-327.
- 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.
- Nina K. 1999. *Raw Materials for Pigments, Fillers & Extenders*. Industrial Minerals Information Limited, Londres.

- 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: 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, Franc. *Journal of Raman Spectroscopy* 37: 1063–71.
- Pike A.W.G., Hoffmann D.L., Garcia-Diez M., Pettitt P.B., Alcolea J., 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.
- Pomiès M.P., Barbaza M., Menu M., Vignaud C. 1999. Préparation des pigments rouges préhistoriques par chauffage. *l'Anthropologie* 103: 503–518.
- Riederer J. 1997. Egyptian blue. In: Fitzhugh, E.W. (Ed.), *Artists' Pigments. A handbook of their history and characteristics*. National Gallery of Art, Washington: 23-45.
- Rosi F., Paolantoni M., Clementi C., Doherty B., Miliani C., Brunetti B.G., Sgamellotti A. 2010. Subtracted shifted raman spectroscopy of organic dyes and lakes. *Journal of Raman Spectroscopy* 41: 452-458.
- Rosina P., Gomes H., Nash G.H., Salomon T. 2014. Dating beeswax pictograms from Gode Roriso in Ethiopia. *Journal of Archaeological Science* 49: 206- 212.
- Rosina P., Gomes H., Martins A., Oosterbeek L. 2013. Caracterização de Pigmentos em Arte Rupestre. *ARKEOS* 34: 255- 262.
- Salomon H. 2009. *Les Matières Colorantes Au Début Du Paléolithique Supérieur Sources, Transformations et Fonctions*. Université de Bordeaux, Bordeaux.
- Salomon H., D'Errico F., van Niekerk K.L., Coquinot Y., Jacobs Z., Lauritzen S.E., Menu M., García-Moreno R.A. 2011. A 100,000-Year-Old Ochre-Processing Workshop at Blombos Cave, South Africa. *Science* 334 (6053): 219-222.
- Salomon H., Vignaud C., Coquinot Y., Beck L., Stringer C., Strivay D., D'Errico F. 2012. Selection and Heating of Colouring Materials in the Mousterian Level of Es-Skhul (c. 100 000 Years Bp, Mount Carmel, Israel). *Archaeometry* 54: 698–722.
- Sato K., Yamazaki T., Okuyama E., Yoshihira T.K., Shimomura K. 1991. Anthraquinone production by transformed root cultures of *Rubia Tinctorum*: Influence of Phytohormones and Sucrose Concentration. *Phytochemistry* 30: 1507-1509.
- Serrano M.C, Lopes A.C., Seruya A.I. 2007. Plantas Tintureiras. *Revista de Ciências Agrárias* 31: 3-21.
- Szostek B., Orska-Gawrys J., Surowiec I., Trojanowicz M. 2003. Investigation of natural dyes occurring in historical coptic textiles by high-performance liquid chromatography with Uv-Vis and mass spectrometric detection. *Journal of Chromatography A* 1012: 179-192.
- Thomas S. 2000. *Aspects of Technology and trade in Egypt and Mediterranean during the late Bronze Age*. Unpublished PhD thesis, University of Liverpool.
- Trujillo J., Falgueres C., Rosina P., Oosterbeek L. 2010. Tecnologia de la produccion de los pigmentos en el arte rupestre colombiano: materiales y alteraciones. *Fundamentos IX - Global Rock Art - IFRAO, Fundação Museu do Homem Americano III*: 563-588.
- Valladas H., Tisnerat N., Cachier H., Arnold M. 1999. Datation directe des peintures préhistoriques par la méthode du carbone 14 en spectrometrie de masse par accélérateur. *Mémoires de la Société Préhistorique Française* 26: 39-44.
- van der Weerd J., Smith G.D., Firth S., Clark R.J.H. 2004. Identification of black pigments on prehistoric South-west American potsherds by infrared and Raman microscopy. *Journal of Archaeological Science* 31: 1429-1437
- Vandenabeele P., Wehling B., Moens L., Edwards H., Reu M., de 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.

- Vanhaeren M., D'Errico F. 2002. The Body Ornaments Associated with the Burial. In: Zilhão, J. Trinkaus, J.E. (Eds.), *Portrait of the artist as a child: The Gravettian Human Skeleton from the Abrigo do Lagar Velho and its Archaeological Context*. Instituto Português de Arqueologia, *Trabalhos de Arqueologia*, 22, Lisboa: 154-186.
- White R.H. 2003. *Prehistoric Art: the Symbolic Journey of Humankind*. Harry N. Abrams, New York.
- 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*. Governo do Estado de São Paulo, São Paulo.
- Zilhão J., Angelucci D., Badal-García E., D'errico F., Daniel F., Daynet L., Douka K., Highman T., Martínez-Sánchez M.J., Montes-Bernández R., Murcia-Mascarós S., Pérez-Sirvent C., Roldán-García C., Vanhaeren M., Villaverde V., Wood R., Zapata J. 2010. Symbolic use of marine shells and mineral pigments by Iberian Neanderthals. *Proceedings of the National Academy of Sciences* 17: 1023-1028.